Série A. N°
N° D'ordre 1
2058

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir le titre de Docteur 3° Cycle

SPECIALITE : Physique des Solides

par

Pierre GAROCHE

Sujet de la thèse : Etude expérimentale de la supraconductivité dans les composés lamellaires "N_bSe_2, TaS_2".

Soutenue le 5 Avril 1976, devant la Commission d'examen

MM.J.FRIEDEL .....) Président

JJ.VEYSSIE.....(
A.LIBCHABER.....) Examinateurs
F.GAUTIER.....(

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir le titre de Docteur 3° Cycle

SPECIALITE : Physique des Solides

par

Pierre GAROCHE

Sujet de la thèse : Etude expérimentale de la supraconductivité dans les composés lamellaires "N_bSe_2, TaS_2".

Soutenue le 5 Avril 1976, devant la Commission d'examen

MM.J.FRIEDEL .....) Président

JJ.VEYSSIE.....(
A.LIBCHABER.....) Examinateurs
F.GAUTIER.....(

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Joies et douleurs
espérances
rêves rejoints
maturité de vie et pensée...
La vie est longue
les routes diverses
proche le but.
Tout,
chaque chose,
toujours,
a,
a eu
un seul destin
l'union avec toi.

Chiara LUBICH

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur J.FRIEDEL qui m'a accueilli dans son laboratoire, ses conseils ont joué un rôle déterminant dans l'orientation de ce travail.

Celui-ci a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J.J.VEYSSIE, qui a eu l'amabilité de me guider tout au long de cette étude; je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

J'ai bénéficié de toute l'expérience de calorimétrie de Monsieur P. MANUEL, il a su m'initier en peu de temps à une technique expérimentale délicate : celle de la micro-calorimétrie à flux thermique modulé, je tiens tout particulièrement à l'en remercier.

D.LE FUR m'a apporté une aide considérable en participant à la conception du montage de l'échantillon; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

J'ai bénéficié de contacts très enrichissants avec les chercheurs du laboratoire : J.P.BURGER, G.WAYSAND, L.DUMOULIN, IA.CAMPBELL m'ont consacré de nombreuses heures de discussion, leur attention m'a souvent été un réconfort.

Les mesures de résistivité présentées dans cette thèse ont été effectuées en collaboration amicale avec Mr.S.SENOUSSI que je tiens particulièrement à remercier.

Je tiens à mentionner l'aide de Mr.P.MOLINIE qui a bien voulu fabriquer nos échantillons.

Je remercie finalement MM.O.LANOUZIERE, C.SOUFFEZ, H.THAISSEN, Y.DUFOUR, A.SAINT MARTIN, A.TOUCHANT ainsi que Mr.RASSE. Tous ont apporté beaucoup de soin dans la préparation de ce document et je leur en suis reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0004

TABLE DES MATIERES

Introduction p 1

Chapitre I - Modèles théoriques 3

A) Description des diverses contributions à la chaleur spécifique 3

B) Analyse thermodynamique de la transition supra-conductrice 4

C) Modèle théorique de Bardeen, Cooper, Schrieffer 5

D) Modèle théorique de Ginzburg et Landau 7

E) Modèle théorique de Gorkov 8

F) Abrikosov, description de la phase Schubnikov. 10

G) Théories de la supraconductivité dans les composés lamellaires 11

Modèle de Lawrence et Doniach.

Modèle de "Ginzburg et Landau Anisotrope"

H) Fluctuations supraconductrices 14

Chapitre II - Techniques expérimentales

A) Introduction 15

B) Principe de la mesure 15

C) Causes d'erreurs 16

D) Réalisation du groupe de mesure 17

E) Montage des échantillons 18

F) Mesure de la température 19

G) Champ magnétique résiduel 20

Chapitre III- $NbSe_2$

A) Introduction 22

B) Présentation des résultats expérimentaux 23

C) Analyse des résultats expérimentaux 23

Chaleur spécifique dans l'état normal 23

Etude de la transition 24

Théorie B.C.S. et Analyse thermodynamique 25

Modèle de Mac Millan 26

Etude du Gap supraconducteur 27

Modèle de Ginzburg et Landau P 30
Présence de distorsions de Peierls 30

Chapitre IV - Ta S_2

A) Introduction 32
B) Présentation des résultats expérimentaux 32
C) Etude des propriétés supraconductrices 33
Etude de la transition, détermination de la température critique T_c.
Détermination du Gap. 35
Détermination du champ critique thermodynamique 35
Modèle de Mac-Millan 36
Etude des propriétés magnétiques 37
D) Etude des propriétés nucléaires 38

Conclusion 41

Annexe I : Modèle thermique en présence d'une contribution nucléaire à la chaleur spécifique. 42
Annexe II : Mode de préparation des échantillons. 46

Annexe III : Calcul de la chaleur spécifique nucléaire C_N. 48

Références 50

INTRODUCTION

Les dichalcogénures de métaux de transition MX^2 (X = S,Se,Te) ont des structures hexagonales qui constituent une succession selon l'axe c de feuillets bidimensionnels XMX constitués de deux couches anioniques enserrant une couche cathionique.

On les désigne de ce fait couramment sous le nom de composés lamellaires qui peuvent exister sous différentes structures cristallines 1 T, 2 H, 3 R,...Ils ont été ces dernières années l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques.

Le comportement anormal de leurs propriétés structurales et de leurs propriétés électroniques a pu tout récemment être attribué à l'apparition d'instabilité électronique conduisant à des distorsions de Peierls.

Parallèlement, la présence de la supraconductivité dans ces composés a suscité un grand intérêt à cause de leur très forte anisotropie magnétique, des valeurs très élevées du champ critique supérieur qui dépasse la limite de Clogston et la possibilité que l'on a de modifier ces propriétés par intercalation des bases organiques de Lewis.

Il est donc d'un intérêt considérable de chercher à comprendre le mécanisme de couplage responsable de la supraconductivité en liaison avec les instabilités de Peierls et le caractère bidimensionnel des couches métalliques.

A cet égard les travaux existants en sont encore à un stade essentiellement spéculatif et la résolution de ces problèmes exige notamment l'obtention de résultats expérimentaux plus complets.

On sait l'intérêt des mesures de chaleur spécifique dans l'analyse thermodynamique de la supraconductivité. Mais dans le cas des composés lamellaires, les problèmes expérimentaux sont importants: compte tenu de l'anisotropie élevée du champ critique supérieur, il faut opérer sur monocristaux et sous des champs magnétiques intenses.

Actuellement on ne dispose que de monocristaux de très faible masse. Par conséquent seule une méthode calorimétrique de très haute résolution du type de celle qui a été développée par P.Manuel et J.J.Veyssié permet de telles mesures.

Nous avons donc adapté la méthode de microcalorimétrie à flux thermique modulé aux besoins spécifiques de l'étude que nous avons consacrée aux deux composés $NbSe_2$ (2 H) et TaS_2 (2 H). Ceci dans le but de déterminer avec précision les paramètres décrivant la supraconductivité et de tenter d'établir une corrélation entre les instabilités électroniques et les propriétés supraconductrices.

CHAPITRE I

MODELES THEORIQUES

A - DESCRIPTION DES DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE

La chaleur spécifique (C.S.) d'un corps est la somme de plusieurs contributions. Il est en général impossible de mesurer séparément l'une d'entre elles.

On peut observer les contributions suivantes :

- La chaleur spécifique de réseau C_R

Pour des températures $T < \frac{\theta_D}{}$, nous avons $C_R = A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$, (1)

A est une constante, θ_D est la température de Debye.

Pour des matériaux lamellaires comme le graphite [2], la bidimensionnalité du système se manifeste au-dessus d'une température T_o, par l'apparition d'une C.S. de réseau $C_R = A\,T^2$.

- La chaleur spécifique électronique $C_e = \gamma T$

Elle est due aux électrons de conduction. Cette loi est en général valable au-dessous de 1000 K, par suite de la dégénérescence du gaz d'électrons [1].

Le coefficient γ est relié à la densité d'état au niveau de Fermi N (o) pour une direction de spin :

$$\text{soit } N(o) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2 (1+\lambda)} \text{ état / ev} \times \text{atome}$$

où k_B est la constante de Boltzmann

$(1 + \lambda)$ est le facteur de renormalisation de la masse effective de l'électron.

L'interaction électron-phonon est responsable de cette augmentation apparente de masse [3].

- Les diverses contributions magnétiques que nous ne rencontrerons pas dans nos travaux.

- La chaleur spécifique nucléaire C_N due aux interactions hyperfines

Un calcul classique présenté en annexe III, montre qu'à haute température $C_N = \frac{A}{T^2}$

A est la constante de couplage hyperfine qui peut se mettre sous la forme (4)

$$\frac{A}{R} = \frac{1}{3} I(I+1)\gamma^2 \mathcal{M}^2 \vec{H}^2 + \frac{1}{80k_B^2} \frac{e^2 Q^2 q^2}{I(2I-1)} (I+1)(2I+3)$$

La premier terme représente la contribution dipolaire magnétique. Le deuxième terme la contributinn quadrupolaire électrique.

- q est le gradient de champ électrique
- Q est le moment quadrupolaire électrique.
- I est le spin du rayon.

A ces diverses contributions vient s'ajouter la variation de C.S. observée au voisinage d'une transition de phase.

Remarquons tout d'abord que la C.S. est une dérivée seconde du potentiel thermodynamique. Au sens d'Ehrenfest une transition du 1er ordre s'accompagne d'une discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique donc d'une divergence de la C.S.

Une transition du 2ème ordre s'accompagnera d'une discontinuité finie de la C.S.. Les mesures de C.S. sont donc d'un grand intérêt dans l'étude des transitions de phases et en particulier dans l'étude des transitions supraconductrices.

B - ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

Le fait qu'un supraconducteur de première espèce se comporte comme un diamagnétique parfait, permet d'exprimer la différence d'énergie libre entre l'état normal et l'état supraconducteur en fonction de H_c champ critique thermodynamique.

$$G_N - G_S = (H_c^2 - H^2) \frac{V_M}{8\pi}$$

V_M est le volume molaire, G_N et G_S représentent respectivement l'énergie libre dans l'état normal et dans l'état supraconducteur.

Soit S l'entropie $S = \frac{\partial G}{\partial T} / H$

Par dérivation nous obtenons : $S_N - S_S = \frac{V_M}{4\pi} H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}$

Soit C la capacité calorifique : $d S = C/T \, dT$

d'où $C_N - C_S = - \frac{V_T}{4\pi} \left| H_c \frac{d^2 H_c}{d T^2} + \left(\frac{d H_c}{dT}\right)^2 \right|$

ce qui donne à $T = T_c$

$$(C_S - C_N)_{T_c} = \Delta C = - \frac{V_M T_C}{4\pi} \left(\frac{d H_c}{dT}\right)_{T_c}$$

C'est là relation de Rutger [5], que nous pouvons écrire :

$$\frac{d H_c}{dT} = \left| \frac{4\pi \Delta C}{V_M T_C} \right|^{1/2}$$

R. EHRAT et L. RINDERER [6] ont généralisé ce résultat aux supraconducteurs de deuxième espèce [6].

Cette relation permet de calculer $(d H_c/dT)_{T_c}$ en fonction des grandeurs directement mesurables en calorimètrie:

ΔC le saut de chaleur spécifique, T_c la température critique. La connaissance de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal et supraconducteur permet par une double intégration de connaître le comportement du champ critique H_c en fonction de la température,

soit $$H_c (T) = \left[\frac{4\pi}{V_M} \int_T^{T_c} dT \int_0^T \frac{C_N - C_S}{T'} dT' \right]^{1/2}$$

C - MODELE THEORIQUE DE BARDEEN,COOPER et SCHRIEFFER (B.C.S.)

La première théorie microscopique de la supraconductivité a été élaborée en 1957 par Bardeen,Cooper et Schrieffer [7].

Le principe en est le suivant :

On fait l'hypothèse qu'il existe entre les électrons libres d'un métal une interaction attractive. Le calcul de l'énergie du gaz électronique montre que l'état d'énergie minimum n'est pas le niveau de Fermi. Les électrons se sont groupés en paires de Cooper. Les propriétés de ces paires sont celles d'une assemblée de bosons.

Dans un métal normal il existe des excitations électroniques d'énergie infinitésimale. Dans un supraconducteur, pour créer une excitation élémentaire, il faut détruire une paire liée, donc fournir une énergie au moins égale à l'énergie de liaison Δ. Ceci implique l'existence d'une bande interdite dans le spectre d'énergie des excitations électroniques.

Deux électrons peuvent être liés si leur distance est inférieure à une longueur caractéristique ξ_o, la longueur de cohérence, avec

$$\xi_o = \frac{0{,}18\ \hbar\ v_f}{k_B\ T_c}$$

v_f vitesse de Fermi.

T_c température de transition supraconductrice.

L'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations confère à la chaleur spécifique électronique un comportement exponentiel. B.C.S. ont montré que

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = \frac{3}{2\ \pi^2} \left(\frac{\Delta}{k_B\ T_c}\right)^3 \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \left[3\ \kappa_1(\beta\Delta) + \kappa_3\ (\beta\Delta)\right]$$

Ici $\beta = \frac{1}{k_B T}$

κ_1 et κ_3 sont les fonctions de Bessel modifiées de deuxième espèce.
En développant cette expression dans la limite $\beta\Delta >> 1$, on obtient l'expression bien connue :

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = 8{,}5\ \exp\ (-\ 1{,}44\ \frac{T_c}{T})$$

A la température de transition T_c on observe une discontinuité de la chaleur spécifique, $\Delta C = C_{es} - C_{en}$. Nous avons alors dans le cadre de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer

$$\frac{\Delta C}{C_{en}} = 1{,}43$$

Le calcul de B.C.S. permet encore de relier certains paramètres caractéristiques de la supraconductivité :

- La température critique est reliée à l'interaction électron-phonon V et à la densité d'état au niveau de Fermi par la relation

$$k_B T_c = 1{,}13\ \hbar\omega_D\ e^{-1/N(o)V}$$

où ω_D est la fréquence de Debye.

- La largeur de la bande interdite au zéro absolue est reliée à la température critique par la relation

$$\Delta(o) = 1{,}76 \times k_B T_c$$

La théorie B.C.S. s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices, ne peut décrire correctement que les supraconducteurs parfaitement homogènes dont l'interaction électron-phonon est faible.

$N(o)\ V < 1$ où N (o) est la densité d'état au niveau de Fermi
et V décrit la force de l'interaction électron-phonon.

Mais elle n'explique pas le comportement magnétique anormal observée en 1937 sur des alliages supraconducteurs par Schubnikov c'est à dire, finalement, les propriétés des supraconducteurs de type II [8].

D - MODELE THEORIQUE DE GINZBURG LANDAU

Bien avant que ne soit élaborée la théorie microscopique Bardeen, Cooper et Schrieffer, une analyse phénoménologique de la supraconductivité a été proposée par Ginzburg et Landau [9].

La transition de l'état normal vers l'état supraconducteur est une transition du deuxième ordre. On fait l'hypothèse que l'état ordonné est caractérisé par la présence d'un paramètre d'ordre ψ, différent de zéro. Ce paramètre d'ordre peut varier dans l'espace et une énergie de déformation est associée à ces variations.

Le champ magnétique est introduit avec la condition que l'énergie libre du matériau supraconducteur soit invariante dans une transformation de jauge.

On obtient ainsi une expression locale de l'énergie libre qui doit être minimisée par rapport aux variations du paramètre d'ordre et du champ magnétique.

Ceci impose que $\psi(r)$, et $A(n)$, potentiel vecteur associé à H, soient solutions d'une paire d'équations couplées.Ces équations font apparaître deux longueurs caractéristiques des matériaux supraconducteurs :

- la longueur de cohérence ξ qui donne l'échelle des variations du paramètre d'ordre $\psi(r)$. Elle devient infinie à la transition ce qui est une propriété caractéristique des transitions du deuxième ordre.

- la profondeur de pénétration $\lambda(T)$ d'un champ magnétique dans le matériau supraconducteur.
Elle devient elle aussi infinie à la transition.

Les applications de ce modèle sont limitées pour plusieurs raisons. La structure microscopique du matériau est supposée homogène; seules les inhomogénéités, imposées par des conditions aux limites, ou par la présence d'un champ magnétique sont prises en compte. De plus ce modèle n'est valable qu'au voisinage de la température de transition T_c.

E - MODELE THEORIQUE DE GORKOV

Une théorie microscopique de la supraconductivité a été formulée par Gorkov [10] en utilisant le formalisme des fonctions de Green pour construire une extension de la théorie de Ginzburg et Landau. Dans ce modèle la grandeur caractéristique de l'état supraconducteur est l'amplitude de condensation des paires :

$$F(\vec{r}) = \langle \psi_{\uparrow}(\vec{r}).\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \rangle$$

ou bien le potentiel de paires

$$\Delta(\vec{r}) = V(\vec{r})\ F(\vec{r})$$

V (r) est ici le potentiel d'interaction attractif entre électrons, qui est supposé constant dans la formulation B.C.S.

La théorie de Ginzburg et Landau apparaît alors comme une approximation de celle de Gorkov près de T_c.

Le paramètre d'ordre $\psi(r)$ est proportionnel au potentiel de paire $\Delta(r)$

$$\left| \psi(r) \right| = \left| \frac{8{,}4\ N\ \chi\left(\frac{\hbar}{2\pi\ k_B\ T_c\ \tau}\right)}{16\ \pi^2 k_B^2\ T_c^2} \right|^{1/2} \Delta(r)$$

N est le nombre d'électrons par unité de volume,

$$\chi(x) \simeq \frac{1}{x}\left|\frac{\pi^2}{8} + \frac{1}{2x}\left|\psi(\tfrac{1}{2}) - \psi(\tfrac{1}{2}+x)\right|\right|$$

$$\tau = \frac{v_f}{\ell}$$

v_f est la vitesse de Fermi.

ℓ le libre parcours moyen des électrons.

La théorie microscopique de Gorkov prévoit pour λ et les expressions suivantes :

$$\xi^2(t) = \frac{0{,}548\ \xi_o^2}{1 + 0{,}754\ \xi_o/\rho} \cdot \frac{1}{1-t}$$

$$\lambda^2(t) = \frac{\lambda_L^2(o)}{2\ \chi\left(\frac{\hbar}{2\pi\ k_B\ T_c \tau}\right)} \frac{1}{1-t}$$

$$\lambda_L(o) = \left(\frac{m\ C}{4\pi\ N_e^2}\right)^{1/2}$$

- ξ_o est la longueur de cohérence introduite dans le modèle B.C.S.

- $\lambda_L(o)$ est la profondeur de pénétration introduite par London.

On obtient alors pour un matériau pur, c'est à dire dans le cas où $\frac{\ell}{\xi_o} \gg 1$:

$$- \xi(+) = 0{,}74\ \xi_o \frac{1}{(1+t)^{1/2}}$$

$$- \lambda(+) = \frac{\lambda_L(o)}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1-t)^{1/2}}$$

$$- \kappa = 0{,}96\ \frac{\lambda_L(o)}{\xi_o}$$

et, pour un matériau sale $\left(\frac{\ell}{\xi_o} \ll 1\right)$:

$$- \xi(t) = 0{,}85\ (\xi_o \rho)^{1/2} \times \frac{1}{(1-t)^{1/2}}$$

$$- \lambda(t) = 0{,}64\ \lambda_L(o)\ \left(\frac{\xi_o}{\ell}\right)^{1/2} \frac{1}{(1-t)^{1/2}}$$

$$- \kappa = 0{,}715\ \frac{\lambda_L(o)}{\ell}$$

Ginzburg et Landau ont montré que si κ était supérieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$ l'état supraconducteur était instable en présence d'un champ magnétique. Ceci correspond au comportement magnétique anormal de certains supraconducteurs tels que ceux observés par Sckubnikov.

Les alliages ayant des libres parcours moyens ℓ petits, ont en général des valeurs de κ élevées. Ce sont des supraconducteurs de deuxième espèce. Cependant certains matériaux comme le niobium sont des supraconducteurs de deuxième espèce même quand ils sont très purs.

F - ABRIKOSOV : DESCRIPTION DE LA PHASE DE SCHUBNIKOV

Abrikosov a linéarisé et résolu les équations de Ginzburg et Landau pour les faibles valeurs du paramètre d'ordre dans la limite des fortes valeurs de κ[11].

Il a montré que près du champ critique supérieur H_{c2}, le matériau supraconducteur n'est pas homogène. L'état supraconducteur est partiellement détruit. Les supraconducteurs de deuxième espèce sont caractérisés par une énergie de surface négative entre zones supraconductrices et zones normales.

Les propriétés magnétiques s'expliquent par la pénétration de lignes de flux dans le matériau supraconducteur.

Ces lignes de flux sont appelées vortex. Elles sont parallèles au champ magnétique appliqué et en leur centre, le potentiel de paire Δ est nul et le champ magnétique maximum.

Le potentiel de paire Δ retrouve sa valeur caractéristique de l'état supraconducteur à une distance du centre du vortex de l'ordre de ξ.

Le champ magnétique local h décroît car il est écranté par des supercourants circulaires qui l'annulent à une distance du centre de l'ordre de λ.

Le flux de chaque vortex est quantifié. Il est égal à un quantum de flux ϕ_o

$$\phi_o = \frac{ch}{2e} \simeq 2 \times 10^{-7} \text{ G} \times \text{cm}^2$$

Les centres des vortex sont situés au noeud d'un réseau triangulaire à deux dimensions.

Le calcul d'Abrikosov montre qu'au voisinage de la transition et pour des valeurs de κ élevées, nous avons :

$$H_{c2} = \kappa \sqrt{2} H_c$$

κ est le paramètre de Ginzburg et Landau

H_c le champ critique thermodynamique

Lorsque $H << H_{c2}$ et $\kappa >> 1$

les lignes de flux n'interagissent pas;elles sont indépendantes et la distribution des champs et des courants peut être étudiée à partir de l'équation de London.

G - THEORIE DE LA SUPRACONDUCTIVITE DANS LES COMPOSFS LAMELLAIRES

Les composés étudiés ici sont formés d'un empilement de plans métalliques. Laurence et Doniach (L.D.) ont proposé un modèle pour décrire la supraconductivité de ces matériaux [12].

Deux plans métalliques adjacents sont couplés par effet tunnel Josephson. Ce modèle prévoit pour l'essentiel les résultats plus récents d'un travail théorique basé sur la théorie microscopique de Gorkov. Nous allons présenter rapidement les résultats de la théorie de L.D. concernant les champs critiques H_{c2} et les fluctuations.

Modèle de Laurence et Doniach

Le paramètre d'ordre ψ_ℓ de la $\ell^{ième}$ couche doit être solution d'une équation de G.L. à deux dimensions. L'introduction d'un terme de couplage nous conduit à l'équation de L.D. indépendante du temps.

$$\alpha\psi_\ell + \beta |\psi_\ell|^2 \psi_\ell + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla + \frac{2ie}{\hbar_c} A\right)\psi_\ell$$

$$- \eta\left|\psi_{\ell+1} \exp(-2ie A_z s/\hbar c) - 2\psi_\ell + \psi_{\ell-1} \exp(2ie A_z s/\hbar c)\right| = 0$$

- ∇ se réfère au plan métallique
- A est le potentiel vecteur associé au champ magnétique dans le plan métallique
- η décrit le couplage entre plans
- ℓ est un indice discret qui remplace la variable $Z(\vec{Oz} // \vec{c})$

$Z = s\ell$ où s est relié à l'écartement entre couches métalliques.

Pour des températures voisines de la température critique T_c, la longueur de cohérence diverge. Le paramètre d'ordre ψ ne varie donc pas sur des distances grandes devant la distance entre plans métalliques, moyennant ainsi les propriétés individuelles des couches. Le matériau étudié a alors un comportement tridimensionnel fortement anisotrope.

Modèle de Ginzburg et Landau anisotrope

Dans la région près de T_c, le terme de couplage Josephson de l'équation de L.D. peut être développé en série de Taylor. En combinant le terme du second ordre de ce développement avec le terme d'énergie cinétique de l'équation de G.L., nous obtenons l'équation de G.L. anisotrope [13]

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{\hbar^2}{2}\left(\vec{\nabla} + \frac{2ie\vec{A}}{\hbar c}\right).\left(\frac{\overline{\overline{1}}}{m}\right).\left(\vec{\nabla} + \frac{2ieA}{\hbar c}\right)\psi = 0$$

où $\left(\frac{\overline{\overline{1}}}{m}\right)$ est un tenseur de masse effective

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{M} \end{vmatrix}$$

M est la masse effective des électrons le long de l'axe C.

$$M = \frac{\hbar^2}{2\,S^2\eta}$$

M est inversement proportionnel à la force de couplage η et nous avons toujours $M >> m$.

L'anisotropie de la masse effectuée nous conduit à une anisotropie de la longueur de cohérence de G.L., qui décrit l'échelle de variation du paramètre d'ordre ψ.

La longueur de cohérence est donnée par $\xi(T) = \xi(o)\left|\frac{T_c}{T - T_c}\right|^{1/2}$.

Les mesures magnétiques permettent de déterminer $\xi(o)$. On obtient, dans le cas de $Nb\,Se_2$ et $Ta\,S_2$ intercalés ou non, des valeurs variant de quelques Angstroms à 1 millier d'Angstroms.

La longueur de cohérence qui décrit les variations de ψ dans la direction parallèle à l'axe C est donnée par :

$$\xi_{//c}(T) = \sqrt{\frac{m}{M}}\,\xi_{\perp c}(T) = \xi_{//c}(o)\,\left|\frac{T_c}{T - T_c}\right|^{1/2}$$

Pour des composés lamellaires faiblement couplés $\xi_{//c}(o)$ peut être beaucoup plus petit que $\xi_{\perp c}(o)$ et même devenir du même ordre de grandeur que S.

Lorsque $\xi_{//c}(T) < S$, le paramètre d'ordre peut varier d'un plan métallique à l'autre et la théorie de G.L. anisotrope est insuffisante.

Par contre on peut attendre un comportement tridimensionnel dès que la condition $\xi_{c}(T) > S$ est réalisée.

Le champ critique H_{c2} a été calculé [14] en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué en utilisant le modèle de G.L. anisotrope.

Les résultats montrent que les mesures des champs critiques supérieurs $H_{c2//c}$, $H_{c2\perp c}$ respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe cristallographique C de l'échantillon permettent de déterminer directement le rapport des masses $\frac{M}{m}$.

Soit $$H_{c2\perp c}(T) = \frac{\Phi_o}{2\pi\,\xi^2_{\perp c}(T)} \simeq \frac{d\,H_{c2}}{d\,T}/T_c \quad (T_c - T)$$

et $$H_{c2//c}(T) = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} H_{c2\,c}(T)$$

L'anisotropie des champs critiques est égale à $(M/m)^{1/2}$

Pour un champ magnétique faisant un angle θ par rapport au plan des couches le champ critique est égal à

$$H_{c2}(\theta, T) = \frac{1}{\left(\cos^2\theta + \frac{m}{M}\sin^2\theta\right)^{1/2}}\; H_{c2//c}(T)$$

$$= f(\theta)\, H_{c2//c}(T)$$

Près de T_c, H_{c2} dépend linéairement de T pour toutes les orientations θ, la dépendance angulaire de H_{c2} est décrite par le facteur multiplicatif $f(\theta)$.

H - FLUCTUATION SUPRACONDUCTRICE

Les fluctuations supraconductrices des matériaux lamellaires ont été calculés par L.D.

Près de la température critique T_c, il existe une zone de largeur $(T_o - T_c)$ où les fluctuations ont essentiellement un caractère tridimensionnel. Pour des températures supérieures à T_o le caractère bidimensionnel est dominant.

La température T_o sépare ces deux comportements.

$$T_o = T_c \left| 1 + \left(\frac{2\xi_{//c}}{s}\right)^2 \right|$$

Les effets des fluctuations supraconductrices sur la chaleur spécifique ont été étudiés par L. Gunther et L.W. Gruenberg [15]. Utilisant une approximation de Hartree dans le calcul de l'énergie libre, ils obtiennent :

$$\frac{C\ (T)}{\Delta\ C} = \left(1 + \left| \xi_o / \xi(T)\ \tau_o^{\ 1/2} \right|^a \right)^{-1}$$

où : ΔC est le saut de chaleur spécifique en l'absence de fluctuation,

a vaut respectivement 1, 2, 3 pour des systèmes à trois dimensions, deux dimensions et une dimension.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

A - INTRODUCTION

Les échantillons que nous avons utilisés sont tous monocristallins. Leur masse est de l'ordre de la dizaine de milligrammes. Leur capacité calorifique à basse température est faible. Typiquement nous avons mesuré à 0,3 kelvin des capacités calorifiques de l'ordre de la dizaine de nanojoules.

Les méthodes traditionnelles sont complètement inadaptées à la mesure de telles capacités calorifiques. En effet leur précision est essentiellement liée à la qualité de l'adiabatisme réalisé au niveau de l'échantillon. Quelles que soient les précautions prises, il n'est pas possible de rendre les apports parasites de chaleur inférieurs à 100 nanojoules par minute. Dans de telles conditions la température de nos échantillons varierait de 10 kelvins par minute, rendant toute mesure impossible.

Les difficultés que l'on rencontre, aux très basses températures et sur des échantillons de faible masse, pour opérer dans des conditions d'adiabatisme satisfaisant, ont conduit à développer des méthodes de mesures qui s'accommodent de l'existence d'un couplage thermique entre la source froide et l'échantillon.

Ce couplage permet,de plus,de soumettre l'échantillon à un régime thermique périodique, de moyenner les signaux obtenus et d'améliorer ainsi le pouvoir de résolution de la méthode.

B - PRINCIPE DE LA MESURE

Rappelons brièvement le principe de la mesure de chaleur spécifique en régime thermique oscillant .

Le groupe de mesure de capacité calorifique C inconnue est constitué :

- d'un thermomètre
- d'une résistance de chauffage
- et d'une fuite thermique qui le connecte à une source froide de température constante T_o.

Nous supposerons les conductivités thermiques infinies entre les divers constituants du groupe de mesure.

On lui fournit une puissance sinusoïdale :

$$P(t) = P_o (1 + \cos \omega t)$$

- soit K la conductance de la fuite thermique
  $T(t)$ la température supposée uniforme du groupe de mesure.
- Un bilan d'énergie conduit à la relation :

$$C \frac{dT}{dt} = P(t) - K \left[T(t) - T_o \right]$$

La solution de l'équation homogène est :

$$T = T_o + \frac{P_o}{K}$$

La solution à fréquence ω de l'équation complète est:

$$|\Delta T| = \frac{P_o}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2} \right] \text{avec } \tau = \frac{C}{K}$$

On peut choisir K de manière que le temps de relaxation thermique τ de C vers la température de la source froide T_o soit grand devant la période des oscillations . $\omega\tau >> 1$.

Nous obtenons alors : $C = \frac{P_o}{\omega |\Delta T|}$

La condition $\omega\tau >> 1$ peut être vérifiée en cours d'expérience par une mesure directe de la fuite thermique K .

C - CAUSES D'ERREURS

P.Manuel a soigneusement examiné l'incidence des différents paramètres sur l'exactitude de la mesure de chaleur spécifique en régime thermique oscillant (16). Trois causes d'erreur sont envisagées :

- les inhomogénéités de température
- les erreurs sur la mesure de température
- les limitations de l'électronique.

Le calcul précédent repose sur un certain nombre d'hypothèses implicites. On a admis en effet que la diffusivité thermique est infinie, tant dans l'échantillon dont la conductivité thermique est supposée infinie, que dans la conductance de fuite k_B dont la capacité calorifique est supposée nulle.

On a admis aussi que les temps de relaxation entre les différents modes d'excitations thermiques du solide(électron, phonon,etc) sont très inférieurs à la période d'oscillation choisie.

Quelques difficultés peuvent apparaître à basse température en ce qui concerne les temps de relaxation nucléaire. Ce sera le cas pour nos échantillons de Ta S_2. Nous serons alors amenés à reconsidérer le calcul de la chaleur spécifique.(Annexe 1).

D - REALISATION DU GROUPE DE MESURE

Il est bien connu que la conductivité thermique des matériaux supraconducteurs est faible. Pour assurer une parfaite homogénéité de température, l'échantillon(d'une épaisseur d'environ o,1 mm) a été collé sur une lame de saphir monocristalline de 0,3 mm d'épaisseur. Le saphir a été choisi pour sa très bonne conductivité thermique associée à une valeur très faible de sa capacité calorifique.

Sur l'autre face de la lame sont collés 2 thermomètres. Ce sont des résistances de carbone amincies jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de microns.

La tension mesurée aux bornes de ces thermomètres est maintenue inférieure à 2 mV. Dans ces conditions le régime thermique vu par la sonde thermométrique est bien représentatif du régime thermique de l'ensemble du groupe de mesure.

Un ruban d'argent de 500 Å d'épaisseur est évaporé sur cette même lame. Il permet le chauffage périodique du groupe de mesure.

Les différentes connections électriques, la fixation mécanique de l'échantillon, et la fuite thermique (de capacité calorifique négligeable devant celle de l'échantillon) sont réalisées au moyen de six pattes en mylar de 20 microns d'épaisseur, sur lesquelles un film d'argent est déposé par évaporation.

La fuite thermique doit être ajustée avant chaque mesure de chaleur spécifique de manière à satisfaire la condition $\frac{1}{\omega\tau} \ll 1$.

La variation exponentielle de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur en fonction de la température nous a conduit à modifier la fuite thermique jusqu'à 4 fois pour un même échantillon d'un bout à l'autre de la gamme de température étudiée. Cette modification est faite, soit par attaque chimique pour diminuer la fuite thermique, soit par évaporations successives pour en augmenter la valeur.

E - MONTAGE DES ECHANTILLONS

Pour déterminer la chaleur spécifique de nos échantillons nous avons procédé de la manière suivante:

- Nous avons d'abord mesuré la chaleur spécifique du groupe de mesure seul
- Ensuite celle du groupe de mesure et d'une masse connue de colle. Cette colle a été polymérisée dans des conditions bien définies pour éviter toute variation de sa chaleur spécifique associée à une modification de son degré de polymérisation.

Par soustraction, nous pouvons connaitre la chaleur spécifique de la colle. Celle-ci a été choisie pour ses qualités mécaniques et thermiques. Elle polymérise à température ambiante, ce qui est indispensable pour la bonne conservation des échantillons, ceux-ci ne pouvant être portés sans modification structurale à des températures trop importantes.

L'échantillon est alors collé sur le groupe de mesure. Sa masse et celle de la colle sont déterminées par pesée et on mesure la chaleur spécifique d'un tel ensemble.

Une expression mathématique approchée déterminée par la méthode des moindres carrés décrit sur toute la gamme de température la chaleur spécifique du groupe de mesure et celle de la colle.

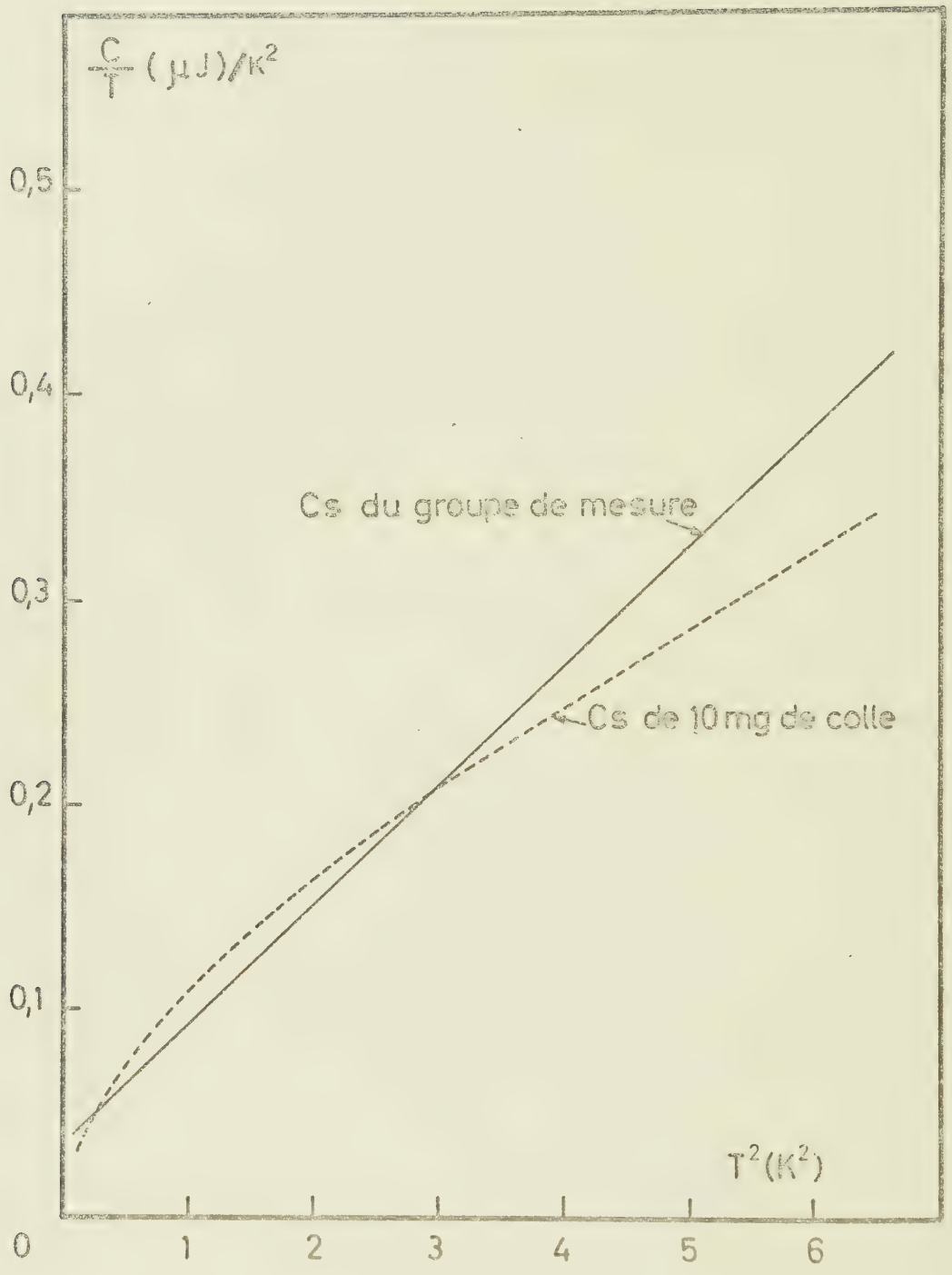


Figure 1 : Capacité calorifique du groupe de mesure d'une masse de 10 mg de colle. La fixation d'un échantillon nécessite environ 0,5 mg de colle.

En soustrayant pour chaque température la chaleur spécifique parasite ainsi calculée, nous obtenons la chaleur spécifique de nos échantillons.

Nous avons représenté sur la figure I la chaleur spécifique d'un groupe de mesure et celle d'une masse de 10 mg de colle. La température critique élevée de nos échantillons de $Nb\ Se_2$ nous ont amené à opérer dans une large gamme de température. Elle s'étend de 0,3 Kelvin à 15 Kelvin.

Les mesures de chaleur spécifique à l'état normal sont faites sous champ magnétique. Ce dernier est produit par une bobine supraconductrice et sa valeur maximale est de 75 kilos gauss. Ce champ est uniforme à 10^{-4} près en valeur relative sur tout le volume de l'échantillon.

F - MESURE DE LA TEMPERATURE

Les sondes utilisées pour les mesures de température sont des résistances de carbone dont la valeur varie avec la température. Malheureusement, à température constante leur valeur varie aussi avec le champ magnétique appliqué. Ces sondes sont soumises à des contraintes mécaniques au cours du refroidissement. Elles ne sont donc pas reproductibles si leur température s'élève au-dessus de celle de l'azote liquide.

Nous avons utilisé une méthode d'étalonnage par comparaison qui nous permet de connaître la température avec une précision relative supérieure à 10^{-3}, quel que soit le champ magnétique appliqué. Deux thermométries indépendantes ont été mises en oeuvre. L'une concernant la gamme 0,3 Kelvin à 3 Kelvin, l'autre 2 Kelvin à 15 Kelvin.

Pour chacune d'elles nous avons :

- 1 thermomètre Germanium Th 1 reproductible et étalonné une fois pour toutes.
- 1 thermomètre Th 2 carbone parfaitement couplé thermiquement au thermomètre Germanium, placé à 25 cm du centre de la bobine supraconductrice. Ce thermomètre voit un champ magnétique de l'ordre de 1 kilo Gauss. Pour cette valeur de champ les effets de magnétorésistance sur ce thermomètre induisent une erreur sur la température inférieure à 10^{-4} en valeur relative.
- 1 thermomètre carbone Th 3 non reproductible, fixé sur le groupe de mesure. Ce thermomètre est le seul utilisé pour la mesure de chaleur spécifique.

Le principe de l'étalonnage par comparaison est le suivant :

- Soit S_1 une sonde étalonnée.
- Soit S_2 la sonde que nous désirons étalonner.

Pour 25 valeurs de la température mesurée sur S_1 nous mesurons la valeur de la résistance de la sonde S_2. Nous obtenons ainsi 25 couples (résistance - température).

Une relation mathématique T = f (R) est calculée à l'ordinateur par une méthode des moindres carrés. Si la température d'un point d'étalonnage s'écarte de plus de quelques pour mille en valeur relative ce point est éliminé. Le calcul à l'ordinateur est alors recommencé en ignorant ce point erroné.

Nous pouvons ainsi étalonner par comparaison nos thermomètres en introduisant des erreurs de température très inférieures à 10^{-3}.

Pour chaque mesure et pour chaque gamme de température nous comparons Th 1 ,Th 2,et Th 3. La mesure de chaleur spécifique en champ nul est alors effectuée.

Pour chaque champ magnétique H_i nous comparons Th 2 et Th 3. Les mesures de chaleur spécifique sous un champ H_i sont alors effectuées.

Les causes d'erreurs dues aux limitations de l'électronique ont été analysées par P.Manuel (17). Quelques modifications ont été apportées. L'utilisation d'un appareillage électronique plus moderne a permis, grâce à une amélioration du rapport signal sur bruit, d'augmenter par un facteur 10 la résolution de la mesure de capacité calorifique. Elle est actuellement de quelques 10^{-4} en valeur relative. Seules les mesures effectuées sur nos échantillons de Ta S_2 ont bénéficié d'un tel progrès.

G - CHAMP RESIDUEL

Les mesures de chaleur spécifique sous champ ont été effectuées avec des champs appliqués perpendiculairement ou parallèlement au plan de l'échantillon.

Comme nous le verrons ultérieurement nos échantillons sont des supraconducteurs de deuxième espèce. Les champs critiques H_{c_1} qui marquent la limite de l'exclusion totale au flux (effet Meissner) sont très faibles. Pour éviter toute variation de la chaleur spécifique associée à la pénétration du flux du champ magnétique terrestre, il était nécessaire d'écranter celui-ci à l'aide d'un pot en plomb, plongé dans l'hélium liquide, et d'un écran en μ métal à la température ambiante.

La valeur du champ résiduel $H_o < 5 \times 10^{-2}$ Gauss a été déterminée par une étude de la transition supra de l'aluminium pur (16).

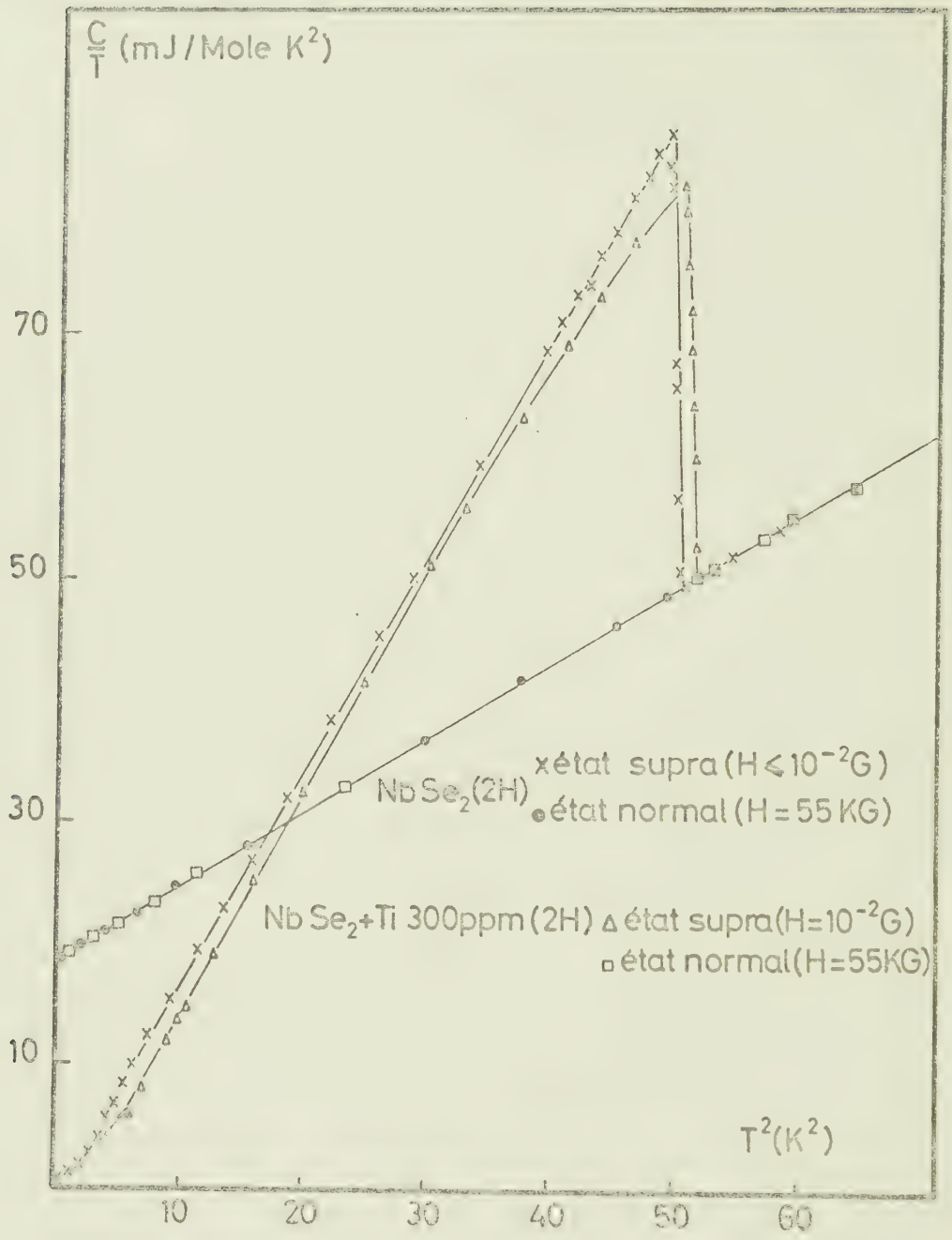


Figure 2 : Chaleur spécifique molaire du composé $NbSe_2$.
Description de la transition état normal, état supraconducteur.
L'introduction d'impuretés de titane ne modifie pas en apparence la C.S. dans l'état normal.

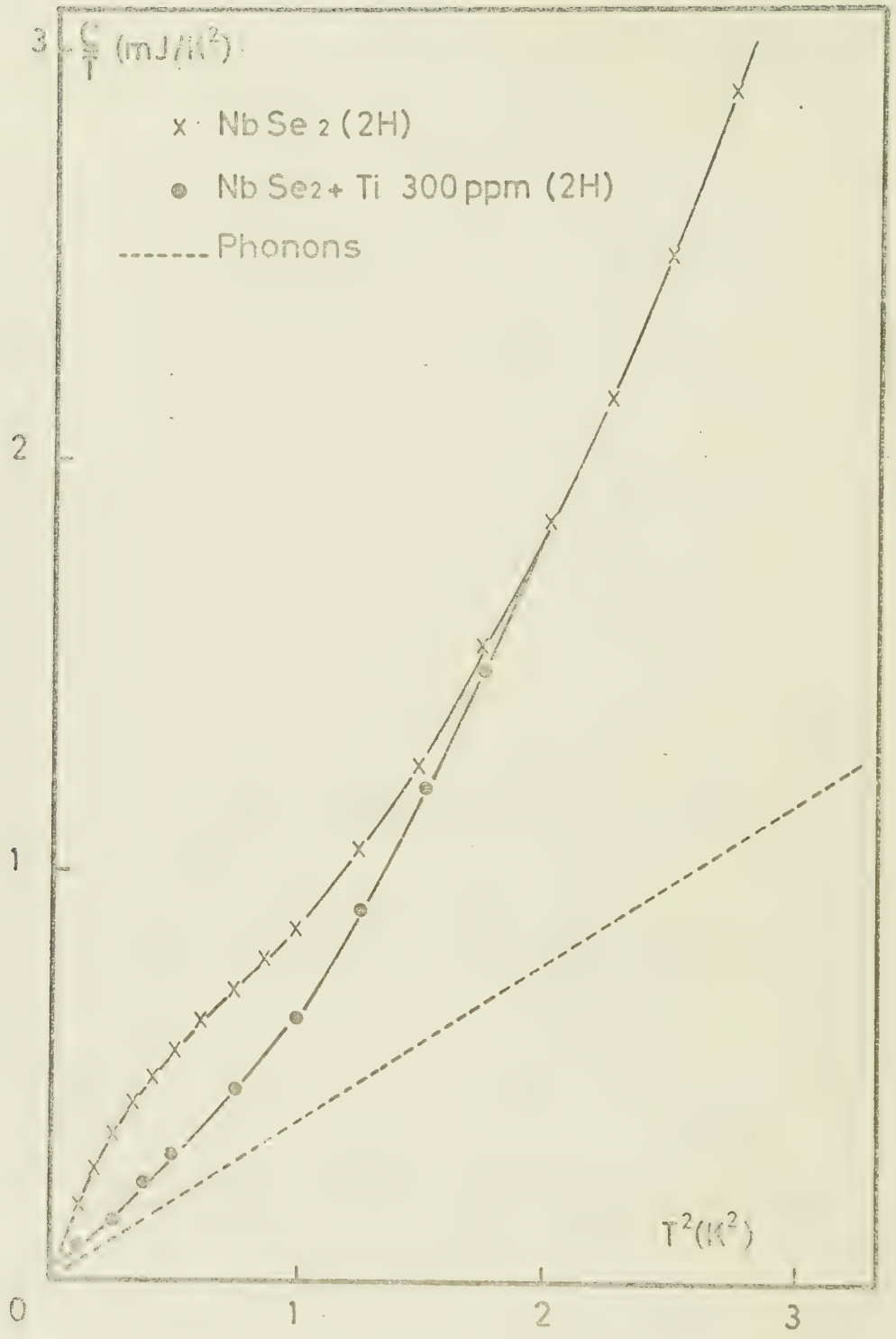


Figure 3 : Chaleur spécifique du composé Nb Se_2 dans l'état supraconducteur. La présence d'impuretés de titane diminue l'anomalie de chaleur spécifique électronique présente à basse température dans le matériau pur.

CHAPITRE III

$Nb\ Se_2$

A - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de mesure effectuées sur des échantillons de diséléñure de Niobium ($Nb\ Se_2$) en phase cristalline 2 H. De nombreuses études ont été faites sur ce composé supraconducteur à température critique élevée. La présence de distorsion de Peierls a été mise en évidence d'abord par des mesures d'effet Hall [18], puis par des méthodes de diffraction électronique [19] et neutronique [20], ensuite par des méthodes de résonance magnétique nucléaire [21]; finalement les mesures de résistivité montrent une anomalie associée à cette transition de Peierls [22].

Des mesures de chaleur spécifique (C.S.) ont déjà été réalisées sur de tels composés, soit sur des poudres, soit sur des échantillons polycristallins, mais une détermination utile des paramètres physiques décrivant ces matériaux nécessitait des mesures de C.S. précises, sur une large gamme de température.

Par ailleurs les phénomènes physiques observés dans ces matériaux sont extrêmement sensibles à la qualité des échantillons [23] [24]. C'est pourquoi nous avons mesuré des composés monocristallins de très faible masse (10 mg), fabriqués dans des conditions assurant la meilleure qualité métallurgique.

L'introduction d'impuretés de Titane en faible concentration modifie - les propriétés supraconductrices : température critique, couplage électron-phonon, anisotropie, - et les propriétés électroniques : atténuation des instabilités électroniques conduisant à une distorsion de Peierls.

L'étude de la corrélation entre les propriétés supraconductrices et la présence de distorsion de Peierls a montré qu'à ces dernières est associé un minimum de la densité d'état au niveau de Fermi.

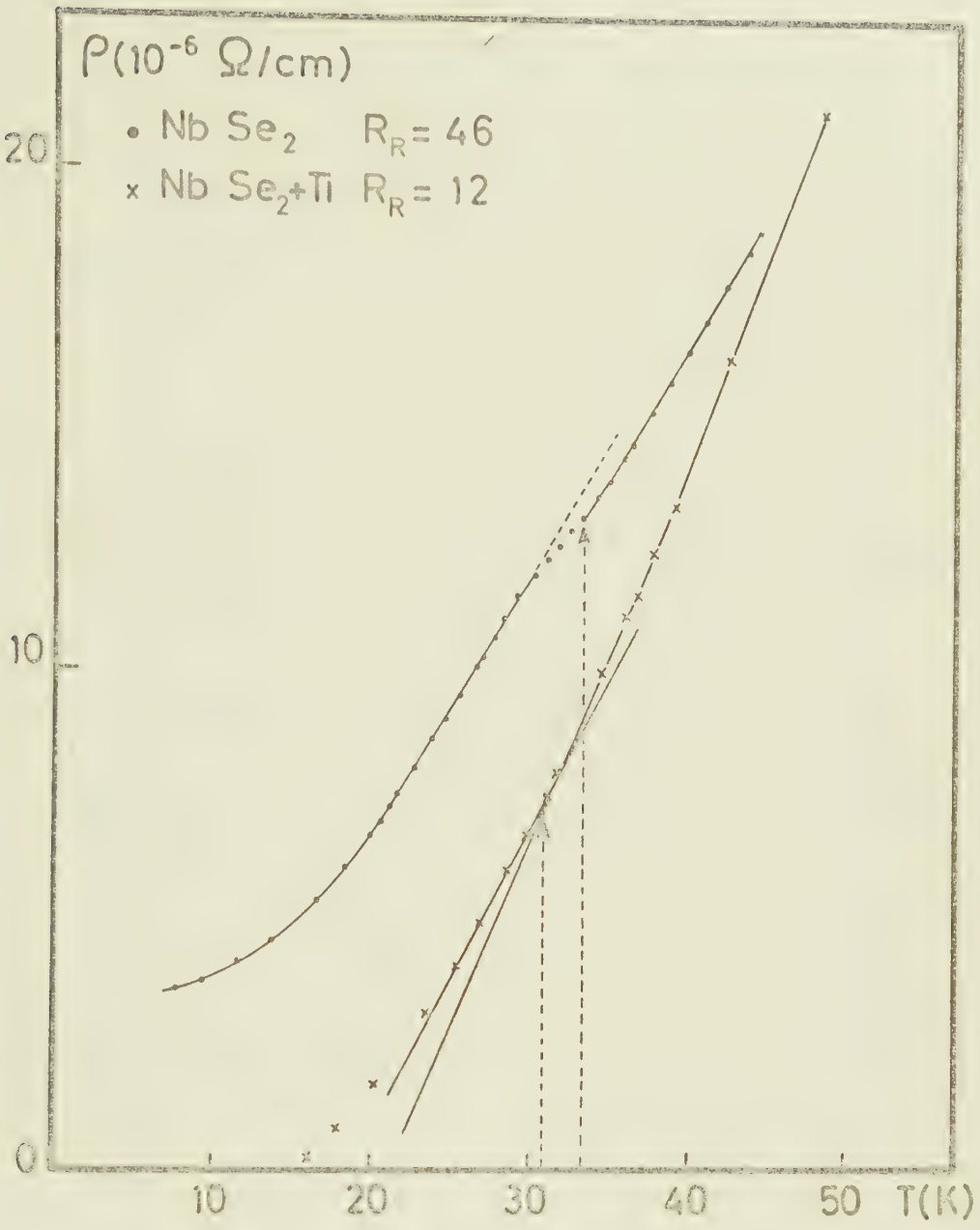


Figure 4 : Variation de la résistiviré de $N_b Se_2$ avec la température.
L'anomalie visible sur le composé pur est attribuée aux instabilités électroniques.

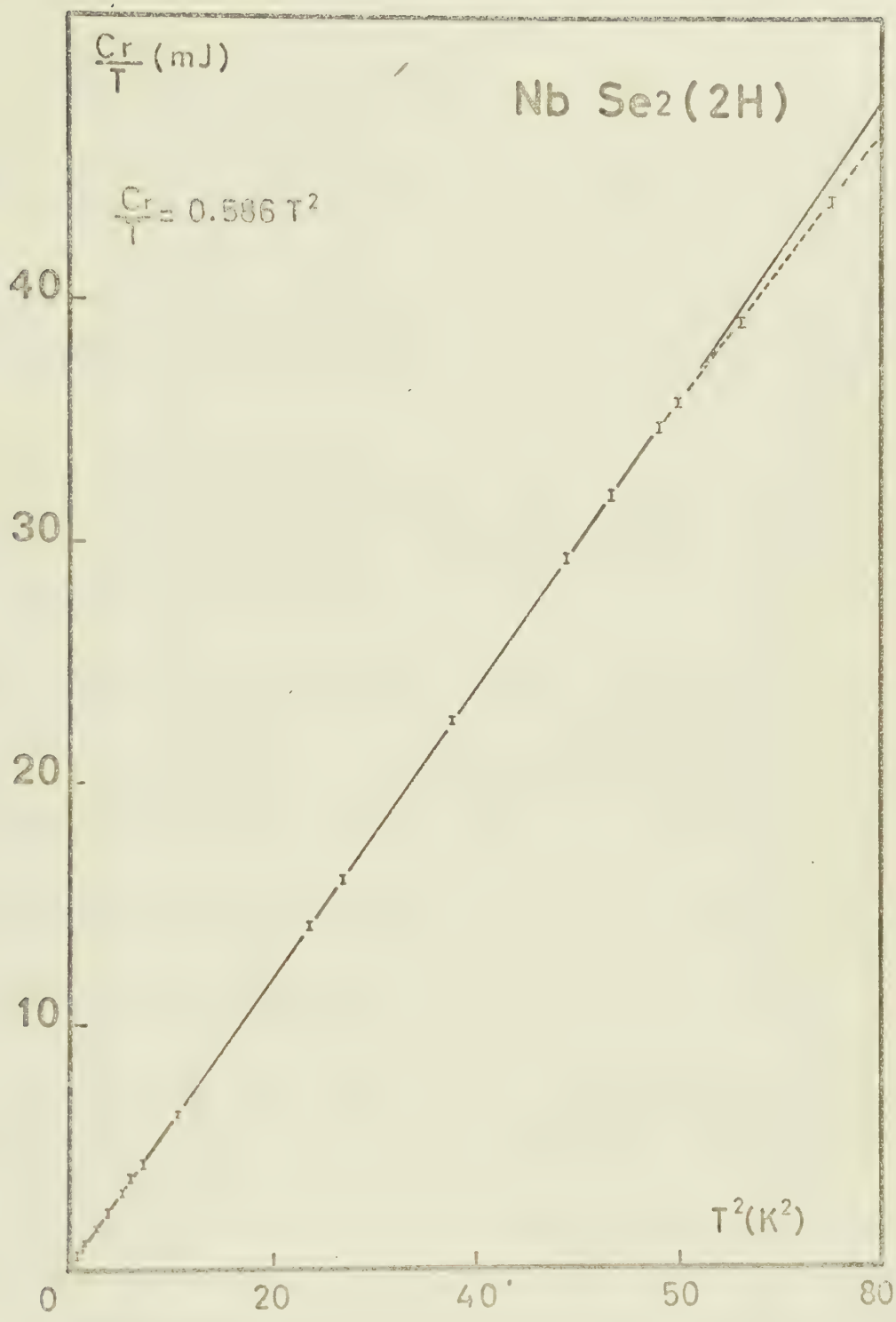


Figure 5 : Chaleur spécifique des vibrations du réseau. La courbe tourne sa concavité vers le bas dans la région haute température, confirmant un léger caractère bidimensionnel du matériau.

B - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué des mesures sur 2 échantillons de $Nb\ Se_2$. Le premier très pur, le deuxième dopé par l'introduction d'impuretés de Titane.

Des mesures de chaleur spécifique entre 0,3 et 10 K, dans l'état normal et dans l'état supraconducteur sont représentés sur les figures 2 et 3. Elles permettent de caractériser le comportement supraconducteur de ce matériau.

Les mesures de résistivité effectuées entre 7,5 et 70 K nous permettent de suivre l'évolution de l'anomalie de résistivité, associée à la présence des distorsions de Peierls , en présence d'impuretés de Titane. Sur la figure 4 nous avons représenté $\rho(T)$ en fonction de T.

Pour l'échantillon pur, le rapport résistif $\rho_c(300\ K)/\rho_c(7,5\ K)$ est de 46, avec $\rho_c(7,5\ K)$ de l'ordre de $3,6 \times 10^{-6}\ \Omega cm$. Cette valeur élevée indique une grande pureté de l'échantillon. Pour l'échantillon dopé avec 300 ppm atomique de Titane nous obtenons $\rho_c(300\ K)/\rho_c(7,5\ K) = 12$.

C - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chaleur spécifique dans l'état normal

Les mesures de C.S. dans l'état normal C_N ont été faites pour un champ magnétique appliqué parallèle à l'axe cristallographique C de l'échantillon d'une valeur $H = 55\ KG > H_{c_2}(T = 0)$

Nous obtenons $C_N = \gamma T + \beta T^3$. En traçant $\frac{C}{T}$ en fonction de T, nous pouvons séparer la contribution desphonons de celle des électrons. La chaleur spécifique du réseau C_R est représentée sur la figure 5, elle montre dans la région haute température un écart anormal à la loi de Debeye.

Au-dessus de 8 K la courbe tourne sa concavité vers le bas. Ceci indique la présence d'un terme en T^2 dans la chaleur spécifique de réseau. Ce terme est attribué au caractère bidimensionnel du matériau; il se manifeste lorsque l'énergie d'agitation thermique K_BT est de l'ordre de grandeur de l'énergie de couplage entre couches.

Les valeurs $\gamma = 18,5 \pm 0,4$ mJ/mole K^2 et $\beta = 0,586 \pm 0,02$ mJ/mole K^4 sont en bon accord avec la condition imposée par le troisième principe de la thermodynamique. En effet la transition supraconductrice en l'absence de champ magnétique est du deuxième ordre, donc la différence d'entropie entre l'état normal et l'état supraconducteur doit s'annuler à T_c.

On calcule cette différence d'entropie à partir de la relation thermodynamique

$$(S_N - S_S)_{T_C} = \int_0^{T_c} \frac{C_N - C_S}{T} dT$$

soit $(S_N - S_S)_{T_c} < 5 \times 10^{-3} (S_N)_{T_c}$

Etude de la transition

a) en champ nul (H résiduel = 5×10^{-2} Gauss)

La transition état normal - état supraconducteur d'une largeur de 150 mK se produit à une température $T_c = 7,11$ K. Elle confirme la bonne qualité métallurgique de l'échantillon tant en ce qui concerne l'homogénéité (ΔT_c très faible) que la stoéchimétrie (T_c élevée).

Le caractère étroit de la transition est conforme à la nature tridimensionnelle de ce matériau. En effet d'après le résultat présenté au chapitre I, une contribution bidimensionnelle importante induirait une grande largeur de transition.

b) Sous champ

En présence d'un champ magnétique H parallèle à l'axe C, le saut de chaleur spécifique ΔC est fini, indiquant que la transition est du deuxième ordre. D'après le modèle de G.L.A.G. présenté au chapitre I ceci implique $K \quad C >> \frac{1}{\sqrt{2}}$. Cette propriété caractéristique des supraconducteurs de 2ème espèce sera confirmée par les mesures magnétiques.

Théorie B.C.S. et Analyse thermodynamique

A partir de la valeur $\Delta C\ (T_c) = 280 \pm 5$ mJ/mole K du saut de chaleur spécifique en champ nul, nous calculons $\Delta C/\gamma T_c = 2,14$. Cette valeur est très supérieure à la prédiction du modèle B.C.S. $(\Delta C/\gamma T_c = 1,43)$.

Elle peut être reliée à la force du couplage électron-phonon [25]. Cette valeur élevée de $\Delta C/\gamma T_c$ indique que ce couplage est particulièrement fort dans $Nb\ Se_2$.

Comme nous verrons ultérieurement le voisinage d'une transition (onde de densité de charge) en est partiellement responsable.

La relation de Rutgers établie au chapitre I nous permet de calculer

$$\frac{dH_c}{dT} / T_c = 354\ G/K$$

Les mesures de C.S.effectuées jusqu'à des valeurs très faibles de la température réduite $t = T/T_c = 4 \times 10^{-2}$, permettent une extrapolation précise de la chaleur spécifique jusqu'à T = 0 K.

En utilisant la formule :

$$H_c^2\ (T) = \frac{8\pi}{V_M} \int_T^{T_c} dT' \int_{T'}^{T_c} dT'' \frac{C_S(T'') - C_N(T'')}{T''}$$

nous calculons la valeur du champ thermodynamique à toute température. Dans l'hypothèse d'un comportement parabolique nous avons :

$$H_c(T) = H_c\ (T = 0)\ \left[1 - (\frac{T}{T_c})^2\right]$$

soit :

$$\frac{\partial H_c}{\partial T}/T_c = 2\ \frac{H_o}{T_c}$$

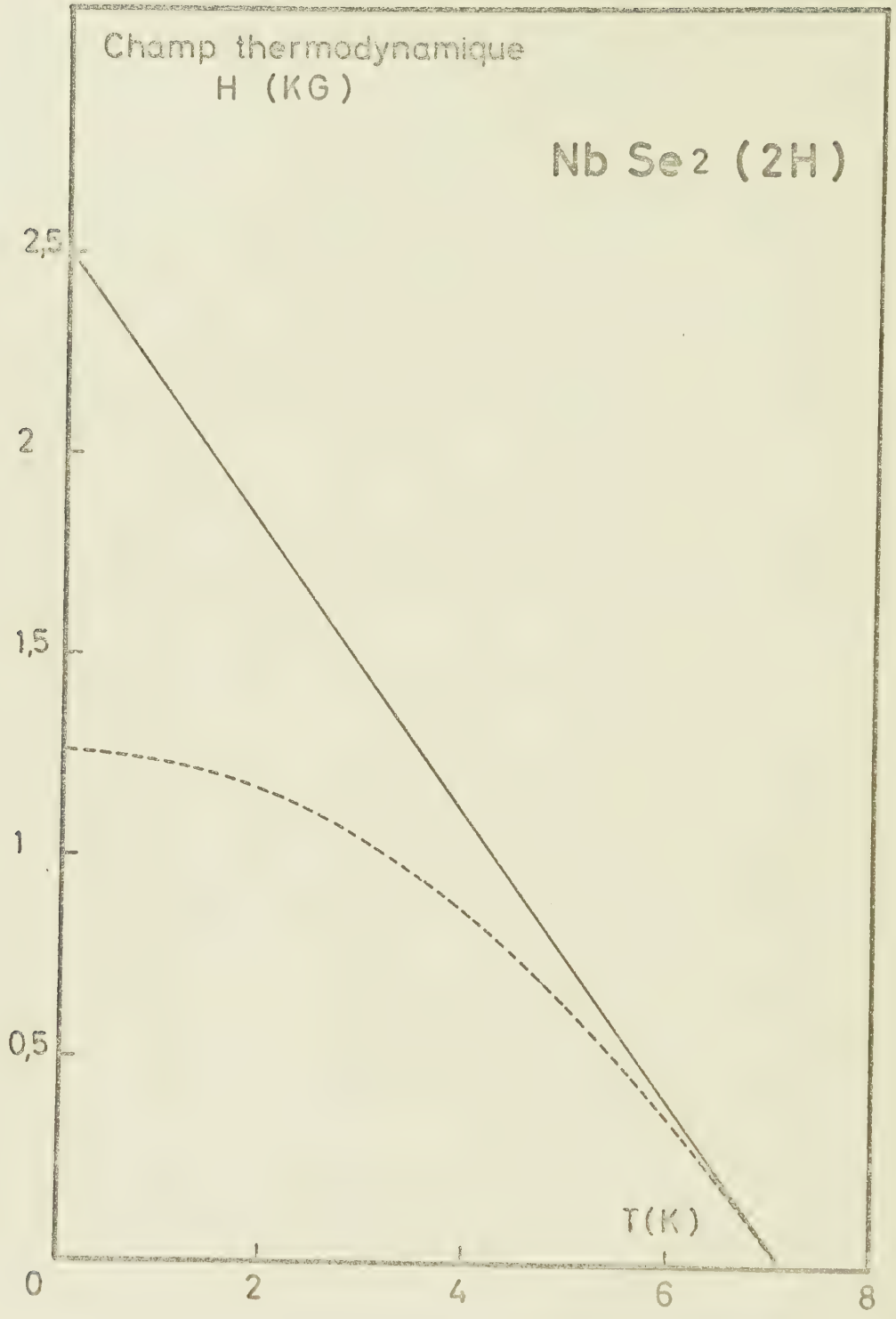


Figure 6 : Variation du champ critique thermodynamique H_c avec la température.

La pente $\frac{\partial H_c}{\partial T}/T_c$ est representée sur la figure 6.

Elle est en bon accord avec l'hypothèse d'un comportement parabolique. Cette dépendance parabolique de H_c est contraire aux prédictions B.C.S. C'est une indication supplémentaire que l'on a affaire à un supraconducteur à couplage fort [26].

Modèle de Mac Millan

Dans le cadre de la théorie de Mac Millan des supraconducteurs à couplage fort T_c est donné par la relation [27] :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left| - \frac{1,04\ (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62\ \lambda)} \right|$$

μ^* qui représente la répulsion coulombienne effective est de l'ordre de 0,1 dans les métaux de transition [28]. De la valeur expérimentale du coefficient de la chaleur spécifique de réseau β, nous tirons $\theta_D = (\frac{1944}{\beta})^{1/3} = 149$ K

d'où $\lambda = 0,89$.

Cette valeur de λ, bien qu'elle résulte d'un calcul simpliste - nous avons supposé connue la valeur de μ^* et nous avons utilisé le facteur $\theta_D/1,45$ au lieu d'une valeur représentant correctement le spectre de phonon - confirme le caractère couplage fort de $Nb\ Se_2$.

Dans l'approximation d'échange dynamique écranté [3] l'interaction électron-électron via les phonons modifie la masse effective de l'électron. Le facteur $(1 + \lambda)$ est le facteur de renormalisation de masse effective.

Dans ces conditions soit N (o) la densité d'état au niveau de Fermi pour une direction de spin :

$$N\ (o) = 3\gamma/(2\ \pi^2 k_B\ \ (1 + \lambda)) \simeq 2,0 \text{ état/ev. atome de Nb.}$$

Cette valeur est inférieure à la valeur N (o) = 3 résultant d'un calcul de bande de Mattheis [29].

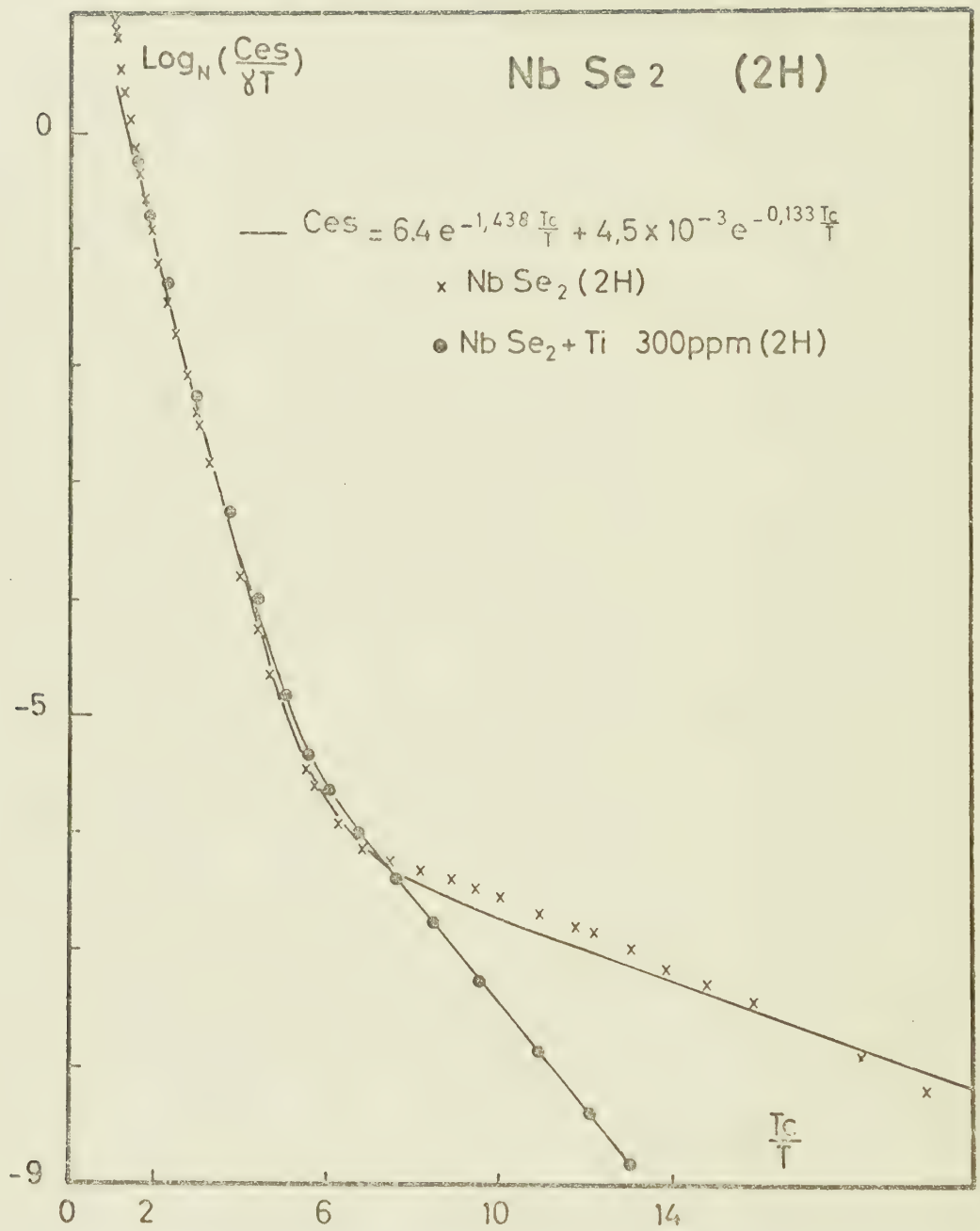


Figure 7 : La variation exponentielle de C_{es} est caractéristique de l'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations électroniques; à basse température seules les paires de Cooper de faible énergie de condensation peuvent être détruites.

Etude du gap supraconducteur

Sur la figure 7 nous avons représenté la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur C es. $\mathrm{Log}_N \frac{C\ es}{\gamma T_c}$ en fonction de T_c/T.

C es ne peut être décrite par une simple loi exponentielle, une contribution supplémentaire apparaît à basse température. On peut attribuer cette anomalie de C.S. à plusieurs causes. Nous allons les examiner successivement :

- le comportement régulier de la C.S. dans l'état normal exclut une éventuelle contribution nucléaire.

- le flux piégé dans l'échantillon qui résulte du champ magnétique résiduel (5×10^2 gauss) ne peut être tenu responsable. En effet des mesures ont montré qu'un champ résiduel supérieur à 5 gauss était nécessaire pour observer une telle contribution supplémentaire.

- par ailleurs les spectres de rayon X n'ont montré l'existence d'aucune raie de diffraction supplémentaire indiquant la présence d'un mélange de phase cristallographique $Nb_x\ Se_y$

- enfin la situation peut être comparée à celle du Niobium, pour lequel il a été montré récemment [30] que la présence d'impuretés, particulièrement d'hydrogène interstitiel, pouvait induire une telle anomalie de C es à basse température.

Pour notre échantillon, d'une part la réactivité chimique du sélénium ne permet pas la présence d'hydrogène interstitiel, d'autre part la qualité des produits utilisés pour la fabrication des échantillons garantissent une présence minimale d'impuretés.

Dans ces conditions il nous a semblé que recourir à l'introduction délibérée d'impuretés était la meilleure manière de caractériser cette anomalie.

Un monocristal dopé au Titane à raison de quelques centaines de PPm atomique a donné les résultats suivants :
- la C.S. à l'état normal reste inchangée dans la limite de l'incertitude expérimentale.

La température critique augmente d'environ 75 mK. Cet accroissement, bien qu'inférieur à la largeur de transition peut être calculé avec précision, en utilisant une analyse thermodynamique décrite au chapitre IV.

Le saut de C.S. à la transition est réduit d'environ 10%, indiquant une diminution du couplage électron-phonon [25].

Comme nous pouvons le voir sur la figure (7), la C.S. est fortement modifiée à basse température, le comportement de C es s'approche d'une loi exponentielle.

Un tel comportement montre que cette anomalie de C.S. est très vraisemblablement due à une anisotropie du gap supraconducteur. Dans le matériau pur C es peut être décrite comme la somme de 2 exponentielles.

$$C\ es = 6{,}4 \exp\left(-1{,}44 \frac{T_c}{T}\right) + 4{,}5 \times 10^{-3} \exp\left(-0{,}133 \frac{T_c}{T}\right)$$

Près de T_c les excitations thermiques peuvent détruire toutes les paires de Cooper, le comportement de C es est donc le reflet de la valeur moyenne du gap $\Delta_M(o)$.

A basse température seules les paires de Cooper de faible énergie de condensation peuvent être détruites. Il en résulte que la chaleur spécifique électronique basse température est le reflet de la valeur minimum du gap supraconducteur $\Delta m\ (o)$

Soit $\dfrac{2\Delta_M(o)}{k_B T_c} = 3{,}5 \qquad \dfrac{2\ \Delta m(o)}{k_B T_c} = 0{,}32$

Une autre estimation du gap $\Delta_M\ (o)$ peut être calculée dans le cadre du modèle BCS.

$$\frac{2\ \Delta_M(o)}{k_B T_c} = \frac{H_c(o)}{T_c} \left[\frac{2\pi\ V_M}{3\ \gamma}\right]^{1/2}$$

où V_M est le volume molaire

γ le coefficient décrivant la contribution électronique à la C.S.

H_c est le champ critique thermodynamique

Celle-ci nous conduit à :

$$\frac{2\,\Delta_M(o)}{k_B\,T_c} = 3{,}7$$

Cette valeur du gap est certainement voisine de la valeur maximum; car par suite du comportement exponentiel de C es, H_c (o) est surtout sensible à la forme de la C.S. haute température.

La formule précédente n'est valable que dans le cadre du modèle B.C.S. ou du moins dans la limite du couplage faible. Il est donc intéressant de comparer cette valeur à celle que nous donne la formule empirique de Toxen [31].

$$\frac{\Delta\,(o)}{k_B\,T_c} = \frac{T_c}{H_c\,(o)}\ \frac{d\,H_c}{dT}\ /T_c$$

d'où :

$$\frac{2\,\Delta(o)}{k_B\,T_c} = 4$$

Bien que les formules précédentes ne prennent pas en compte les propriétés anisotropes de ce matériau elles nous conduisent à des valeurs moyennes du gap supraconducteur comprises entre 2,14 et 2,26 meV, en excellent accord avec les résultats des mesures d'absorption infrarouge [32] qui indiquent pour des électrons se déplaçant parallèlement aux plans métalliques de $Nb\,Se_2$ une valeur de $2\Delta_{\perp\epsilon} = 2{,}15 \pm 0{,}07$ meV.

Nos résultats montrent l'existence d'un gap minimum dans le spectre des excitations électroniques $2\Delta_m$ (o) = 0,2 meV. Ce résultat est bien différent de celui obtenu par effet tunnel [33], mais il faut avoir présent à l'esprit que ce gap minimum est sensible à la présence d'impuretés, et que les mesures d'effet tunnel sur de tels composés n'ont pas une directivité suffisante pour sélectionner les paires de Cooper d'énergie de condensation minimum.

Modèle de Ginzburg et Landau

Le modèle de Ginzburg et Landau anisotrope présenté au premier chapitre permet d'analyser le comportement magnétique anisotrope de ce matériau.

Nous utilisons $\frac{\partial H_c}{\partial T} / T_c = 354$ GK

$\frac{\partial H_{c2}^{//C}}{\partial T} / T_c = 6,9$ KG/Kelvin

$\frac{\partial H_{c2}^{\perp C}}{\partial T} / T_c = 25$ KG/Kelvin .Cette valeur a été mesurée par P. de Trey .(46)

pour déterminer $\kappa_{//c} = 14$ $\kappa_{\perp c} = 42$

$\lambda_{//c} = 4800$ Å $\lambda_{\perp c} = 1600$ Å

$\varepsilon_{//c} = 37$ Å $\varepsilon_{\perp c} = 110$ Å

Ces valeurs nous montrent que $Nb\ Se_2$ est un matériau supraconducteur de 2ème espèce, fortement anisotrope.

La valeur de $\varepsilon_{o//c} = 37$ Å indique que la portée de l'interaction électron-phonon s'étend sur plusieurs plans métalliques.

Présence des instabilités conduisant à une distorsion de Peierls

Dans la plupart des composés lamellaires, on observe des instabilités électroniques. Elles apparaissent à une température T_D. Leur périodicité devient commensurable avec celle du réseau à une température T_o inférieure à T_D. Les mesures de diffraction de neutrons (20) sur $Nb\ Se_2$ ont montré que T_o est inférieur à 5°K. Nos mesures de C.S. dans l'état normal ne présentent aucune anomalie associée à un éventuel blocage de la surstructure sur le pas du réseau, T_o est donc inférieur à 0,3 K.

Les mesures de résistivité effectuées sur les deux échantillons :
- $NbSe_2$ pur, $Nb\ Se_2$ + 300 ppm de Titane sont représentées sur la figure 4. Pour l'échantillon pur une légère anomalie apparaît à 33,5 K. Un tel comportement a

déjà été observé (22) il est causé par la présence d'instabilités conduisant à une distorsion de Peierls. Dans le cristal dopé avec des impuretés de Titane, l'anomalie de résistivité est atténuée. Les impuretés de Titane diminuent donc l'amplitude des instabilités.

Comme nous l'avons vu précédemment la présence des impuretés détruit l'anisotropie du gap supraconducteur. Cette destruction devrait s'accompagner d'une diminution de la température critique T_c (34), en fait nous observons une légère augmentation de T_c ainsi qu'une diminution du couplage électron-phonon. (saut de chaleur spécifique).

Cette augmentation de T_c ne peut donc s'expliquer que par une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi, celle-ci trop faible pour être observée directement est associée à la disparition des instabilités induisant une distorsion de Peierls.(35).

CHAPITRE IV

$Ta S_2$

A - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures de chaleur spécifique effectuées sur des échantillons de disulfure de tantale ($Ta S_2$). Les résultats obtenus sont interprétés dans le cadre des modèles présentés au premier chapitre.

La théorie de B.C.S. nous permet d'estimer la valeur du gap supraconducteur.

Les propriétés thermodynamiques sont déduites d'une comparaison entre les résultats expérimentaux relatifs à l'état normal et ceux qui concernent l'état supraconducteur. Les valeurs des champs critiques Hc, $Hc_{2\perp}$, $Hc_{2//}$, sont utilisées dans le cadre de la théorie de Ginzburg et Landau, pour caractériser les propriétés anisotropes de ces matériaux.

Une étude de la chaleur spécifique à l'état normal, ($H > Hc_2$), met en évidence 3 contributions, celle des phonons, celle des électrons et, à basse température, celle des noyaux.

Nous observons que la contribution nucléaire apparente varie avec la fréquence des oscillations thermiques. En faisant varier cette dernière nous pouvons déterminer d'une part la contribution nucléaire réelle, d'autre part un ordre de grandeur du temps de relaxation nucléaire T_1.

B - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique sur deux échantillons de $Ta S_2$. Leur masse est de l'ordre d'une dizaine de milligrammes. Les résultats obtenus sont identiques dans la limite de la précision expérimentale.

Nous présentons sur la figure 8 la chaleur spécifique à l'état supraconducteur rapportée à 1 mole de Ta S_2.

La détermination des champs critiques $Hc_{2\perp}$ c et $Hc_2 /\!/ c$ a été faite en mesurant C_{es} pour diverses valeurs d'un champ magnétique extérieur appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe cristallographique c de l'échantillon.

Les courbes obtenues sont représentées sur les figures 9 et 10.

Les mesures dans l'état normal ont été effectuées sous un champ extérieur supérieur à Hc_2, la figure 11 nous montre la variation avec la fréquence de l'anomalie de chaleur spécifique qui apparaît à basse température.

C - ETUDE DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

Etude de la transition, détermination de la température critique T_c

Sur la figure 12, nous avons représenté $\frac{C_{es}}{T}$ en fonction de T. Cette courbe décrit la transition état normal-état supraconducteur. Cette dernière est extrêmement large, elle s'étend sur plus de 500 mK. Mais la présence d'une phase cristallographique unique (2 H), confirmée par les mesures aux rayons X et la reproductibilité de cette largeur d'un échantillon à l'autre, induisent à penser qu'elle n'a pas son origine dans des inhomogénéités métallurgiques, mais qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau.

Les fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage de la température critique T_c provoquent de tels élargissements. L.Gunther et L.W.Gruenberg (15) ont étudié, pour des systèmes à une, deux et trois dimensions, leurs effets sur la chaleur spécifique au voisinage de T_c.

Nous observons approximativement (figure 12 bis) un comportement bidimensionnel bien au-dessus de T_c, un comportement tridimensionnel très près de T_c. Ceci est conforme au modèle de Lawrence et Doniach présenté au chapitre I. En effet, c'est la comparaison entre une épaisseur caractéristique s et la largeur de cohérence $\xi /\!/ c^{(T)}$ dans la direction de l'axe cristallographique C qui permet de séparer les deux régimes.

Près de T_c, $\xi_{//c}(T)$ diverge et le comportement des fluctuations est toujours tridimensionnel ($\xi >> s$).

Nous devons cependant rester prudent dans l'interprétation de nos résultats relatifs aux fluctuations. La chaleur spécifique associée à ces dernières est faible, elle est obtenue par différence entre C_{es} et C_{en} (chaleur spécifique dans l'état normal).

Cette procédure suppose que toutes les contributions non électroniques restent inchangées lorsqu'un champ magnétique est appliqué pour rendre le matériau normal. En fait, nous observons un terme de C.S. nucléaire dont l'amplitude apparente dépend du temps de relaxation nucléaire T_1 et de la fréquence des oscillations thermiques utilisées pour la mesure (Annexe n° 1).

Ce temps de relaxation n'étant pas le même dans l'état normal($H \neq o$) ou dans l'état supraconducteur ($H = o$), la procédure précédente nous conduit à une détermination imprécise de la C.S.associée aux fluctuations. Des mesures à très basse fréquence ($\omega << \frac{1}{T_1}$) permettraient d'obtenir la contribution nucléaire vraie. Elles rendraient possible une analyse plus précise de la C.S.associée aux fluctuations.

La température critique T_c et le saut de chaleur spécifique peuvent être déterminés avec précision malgré la présence des fluctuations. Pour cela nous supposons qu'un échantillon idéal, c'est à dire sans fluctuation, aurait une transition infiniment étroite et qu'il posséderait la même énergie et la même chaleur spécifique que l'échantillon réel en dehors de la zone de fluctuation.

Cette procédure est représentée sur la figure 12.

La température critique T_c est déterminée en imposant l'égalité des aires comprises sous les courbes réelles et idéales dans le diagramme C/T fonction de T.

Une telle aire représente l'entropie associée aux fluctuations et doit donc être nulle au premier ordre.

Nous obtenons ainsi :

$$T_c = 0,60 \pm 0,01 \text{ K}$$

et $$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1,2 \pm 0,2$$

où γ est le coefficient de chaleur spécifique électronique.

Dans la limite de la précision obtenue, la valeur expérimentale de $\Delta C/\gamma T_c$ est tout à fait comparable à la valeur 1,43 de B.C.S. Ta S_2 est donc un matériau supraconducteur à couplage faible.

Détermination du gap

Nous avons représenté sur la figure 13 la variation de C_{es} en fonction de la température. Nous observons une variation exponentielle de C_{es}. Celle-ci est caractéristique de l'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations électroniques. Un calcul de B.C.S.(7) permet de relier la pente

$$P = \frac{d \log \frac{C_{es}}{\gamma T_c}}{d\,(T_c/T)}$$ à la valeur du gap à 0 Kelvin.

Nous obtenons ainsi : $\Delta(o) = 0,87 \pm 0,03$ m e V

Soit une valeur de $\frac{2\Delta\,(o)}{k\,T_c} = 3,4$ le modèle de B.C.S. prévoit $\frac{2\,\Delta\,(o)}{k\,T_c} = 3,52$

La valeur de la température critique $T_c = 0,6$ K ne nous permet pas de mettre en évidence, comme nous l'avons fait dans Nb Se_2, une éventuelle anisotropie du gap supraconducteur, nos mesures de C_{es} étant limitées à des valeurs trop élevées de la température réduite $t = \frac{T}{T_c} > 0,5$

Détermination du champ critique thermodynamique

La relation de Rutgers nous permet de calculer le champ thermodynamique Hc, en connaissant le saut de C.S en l'absence de fluctuation:

$$\frac{dHc}{d\,T}\Big/_{T_c} = \left[\frac{4\pi}{V_M}\,\frac{\Delta C}{T_c}\right]^{1/2}$$ où V_M est le volume molaire.

Ce qui conduit à $\frac{d\,Hc}{d\,T} = 190$ G/K.

Dans le domaine de température exploré, les écarts de Hc par rapport à une loi parabolique ne dépassent pas quelques pour cent. Si l'on suppose donc que cette loi est respectée jusqu'au zéro absolu, on obtient Hc(o) = 60 G.

Modèle de Mac Millan

La formule de Mac Millan (27) permet de relier la température critique T_c et la température de Debye θ_D aux paramètres $\lambda = N_{(o)}V$ et μ^* décrivant respectivement l'interaction électron-phonon et la répulsion coulombienne.

$$\text{Nous avons } \lambda = \frac{1{,}04 + \mu^* \operatorname{Ln}\left[\frac{\theta_D}{1{,}45\ T_c}\right]}{(1-0{,}62\ \mu^*)\operatorname{Ln}\left[\frac{\theta_D}{1{,}45\ T_c}\right] - 1{,}04}$$

Les mesures de C.S. effectuées pour $T > T_c$ font apparaître 2 contributions, celle des électrons et celle des phonons.

$C = \gamma T + \beta T^3$ En traçant $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2 nous pouvons séparer ces deux contributions

$\gamma = 8{,}4$ m J / Mole K $\qquad \beta = 0{,}661$ m J / Mole

De la valeur de β nous déduisons $\theta_D = 143$ K.

μ^+ est le pseudo potentiel de répulsion coulombienne.

Pour les métaux de transition μ^* est de l'ordre de 0,1 (28).
Nous obtenons ainsi $\lambda = 0{,}41$, valeur qui confirme que le couplage électron phonon est faible.

L'interaction électron-phonon induit une modification de la masse effective des électrons de conduction (3).

Le coefficient de chaleur spécifique électronique est multiplié par le facteur :

$$1 + \lambda = \frac{m^*}{m}$$

Soit N (o) la densité d'état au niveau de Fermi pour une direction de spin, nous avons :

$$N(o) = \frac{3\gamma}{2\pi K_B^2} \quad \frac{1}{1+\lambda}$$

soit N (o) = 1,2 état /ev.atome

Cette valeur est inférieure à celle résultant des calculs de bandes de L.F. Mattheis (29) N (o) = 2,4, qui suppose que les électrons au niveau de Fermi appartiennent à une bande d étroite. Von Maaren et H.B. Arland (36) ont proposé une structure de bandes avec un mélange d'orbitales de caractère S-P et d au niveau de Fermi.

La faible valeur de N (o) qui découle de nos résultats ne semble pas compatible avec l'hypothèse des électrons de conduction appartenant à une bande d étroite. Par contre la présence d'électrons s au niveau de Fermi permettrait d'expliquer le temps de relaxation nucléaire T_1 très court que nous avons observé et qui sera présenté plus loin.

Propriétés magnétiques

Les mesures de C.S sous champ magnétique ont montré un comportement réversible. C'est dire que la C.S. observée est indépendante de l'histoire de l'échantillon. R.Ehrat et L.Rinderer (6) ont discuté les conditions qui permettent d'atteindre les propriétés réversibles d'un supraconducteur de type II.

Les mesures de C.S. doivent être faites en refroidissant l'échantillon, puis en appliquant le champ et réciproquement.

Par ailleurs elles doivent être faites en température croissante et en température décroissante. La méthode de mesure C.S. en régime thermique oscillant est très bien adaptée à ce type de mesure . Les résultats obtenus

	$Nb\ Se_2$ (2 H)	$Ta\ S_2$ (2 H)	$Ta\ S_2$ Pyridi..1/2
T_c Kelvin	7,11	0,6	3,47
$H_c\ (T=0)_{Gauss}$	1260	60	
N(O) état/ev at.	2	1,2	
λ	0,89	0,41	
$\frac{dH_{c2}(T_c)}{dT}$ //c	6,9 KG/K	1,13 KG/K	2,8 KG/K.
$\frac{dH_{c2}(T_c)}{dT}$ $\perp$ c	25 KG/K	13,1 KG/K	70 KG/K.
$\kappa_{//c}$	14	4,2	
$\kappa_{\perp c}$	42	49	
λ_L // c Å	4800	48000	
$\lambda_L \perp$ c Å	1600	4100	
ξ // c Å	37	80	7,3
$\xi_{\perp c}$ Å	110	960	183

Tableau I

sont présentés sur les figures 9 et 10 . La transition en présence d'un champ magnétique est de deuxième ordre, elle est élargie par les fluctuations, mais comme précédemment une détermination précise de T_c (H) peut être faite. Nous en déduisons les courbes $Hc_2 // c$ (T) et $Hc_2 \perp c$ (T) représentées sur la figure 14. Le comportement magnétique de Ta S_2 est très anisotrope($Hc_2 \perp c / Hc_2 // c$) = $8,6 \times 10^{-2}$. Dans le tableau n° 1 nous avons regroupé les résultats relatifs à Nb Se_2, Ta S_2 et Ta S_2 pyridine.

L'anisotropie est beaucoup moins marquée pour Nb Se_2 que pour Ta S_2 et, dans ce dernier cas, elle augmente avec l'intercalation de substances organiques. Certains auteurs ont observé une courbure positive de $Hc_2 //$ (T) près de Tc. Pour les uns[37] ce serait une conséquence de l'anisotropie de la surface de Fermi et de l'interaction électron-phonon, pour d'autres[38] ce serait la méthode expérimentale utilisée, mesure de susceptibilité, qui en serait la cause. Nous n'observons pas de courbure dans la courbe Hc_2(T) déduite des résultats de C.S.

En utilisant le modèle de Ginzburg et Landau anisotrope présenté au premier chapitre, nous calculons les paramètres microscopiques qui décrivent la supraconductivité dans ces matériaux, $\kappa \perp c$, $\kappa // c$, $\lambda // c$, $\xi \perp c$, $\xi // c$. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau n° 1 . Ouelle que soit la direction du champ appliqué κ est très supérieur à $1/\sqrt{2}$ ce qui confirme que Ta S_2 est un supraconducteur de deuxième espèce.

La valeur de $\xi_o // c$ = 80 Å est supérieure à celle que nous avons déterminée dans Nb Se_2 ($\xi_o //$ = 37 Å), elle laisse supposer que les fluctuations bidimensionnelles font intervenir plusieurs plans métalliques.

D - PROPRIETES NUCLEAIRES

Les mesures de C.S. présentées sur la figure 11 ont été réalisées dans l'état normal pour un champ magnétique appliqué H = 50 KG. Nous observons, en plus de la contribution des électrons et des phonons, une anomalie de chaleur spécifique. L'amplitude de cette dernière dépend de la fréquence des oscillations thermiques utilisées pour la mesure. Une telle variation peut avoir plusieurs causes :

a) Une mauvaise adaptation de la fuite thermique F :
Cette cause doit être éliminée car notre méthode de mesure permet de vérifier à tout instant cette condition.

b) La présence d'inhomogénéités de température dans l'ensemble groupe de mesure-échantillon : Ce phénomène ne correspond pas au sens de variation observé. On peut montrer en effet qu'un tel processus induit une augmentation avec la fréquence de la C.S.apparente (39).

c) La présence d'un terme de chaleur spécifique nucléaire C_N : Un modèle simple de bain thermique présenté en annexe I montre que la présence de niveaux nucléaires possédant un temps de relaxation T_1 permet d'expliquer l'anomalie de C.S. observée et sa variation avec la fréquence.

Soit C_M la C.S.apparente observée

C la C.S. des électrons et des phonons.

C_N la C.S. nucléaire.

Nous avons (voir annexe I)

$$\left[\left(\frac{C_M}{C} \right)^2 - 1 \right]^{-1} = (1 + \omega^2 T_1^2) \left[\frac{C_N}{C} \left(\frac{C_N}{C} + 2 \right) \right]^{-1}$$

La chaleur spécifique C est déterminée par extrapolation des mesures haute température.

Nous calculons alors $y = \left[\left(\frac{C_M}{C} \right)^2 - 1 \right]^{-1}$ pour une température fixe et les trois valeurs de fréquence utilisées dans nos mesures. Sur la figure 15 nous avons représenté y en fonction de ω^2 pour différentes valeurs de la température.

La variation de Y avec la fréquence est conforme à notre modèle. Nous en déduisons la valeur de C_N et de T_1 pour chaque valeur de température.

La détermination obtenue n'est pas très précise, d'une part parce que C_N ne représente pas une contribution importante, et que d'autre part une vérification complète de notre modèle nécessiterait une étude en fonction de la fréquence sur une large gamme.

Comme nous l'avons vu au 1er chapitre la chaleur spécifique nucléaire peut se mettre sous la forme :

$$C_N = A\,T^{-2} + B\,T^{-3}$$

En première approximation nous pouvons écrire $C_N \simeq A\,T^{-2}$. La valeur de A est déterminée en traçant, figure 16, $C_N\,T^2$ en fonction de T. Dans la limite de la précision expérimentale cette variation avec la température est bien observée. Nous obtenons $A \simeq 55\ \mu$ JK/Mole.

La valeur élevée du moment quadrupolaire $Q \simeq 4$ barn du noyau de Tantale ne permet pas de négliger la contribution nucléaire électrique devant la contribution magnétique. Une étude en fonction du champ magnétique appliqué permettrait de séparer ces deux contributions.

Sur la figure 17 nous avons représenté T_1T en fonction de T pour des températures variant entre 0,3 et 0,5 K. Dans la limite de la précision expérimentale T_1T est une constante.

Cette variation du temps de relaxation nucléaire T_1 avec la température (loi de Korringa)[40] nous indique que ce sont les électrons de conduction qui en sont responsables, la contribution des phonons étant négligeable à cette température.

Nous obtenons $T_1\,T = 7 \times 10^{-3}$s. Cette valeur de T_1 est extrêmement courte, elle indique que les électrons de conduction sont fortement couplés aux noyaux. Ce peut être une indication sur la nature des électrons au niveau de Fermi, confirmant un mélange d'orbitales(s-p) - (d) comme l'ont suggéré Von Maaren et H.B.Harland. (36)

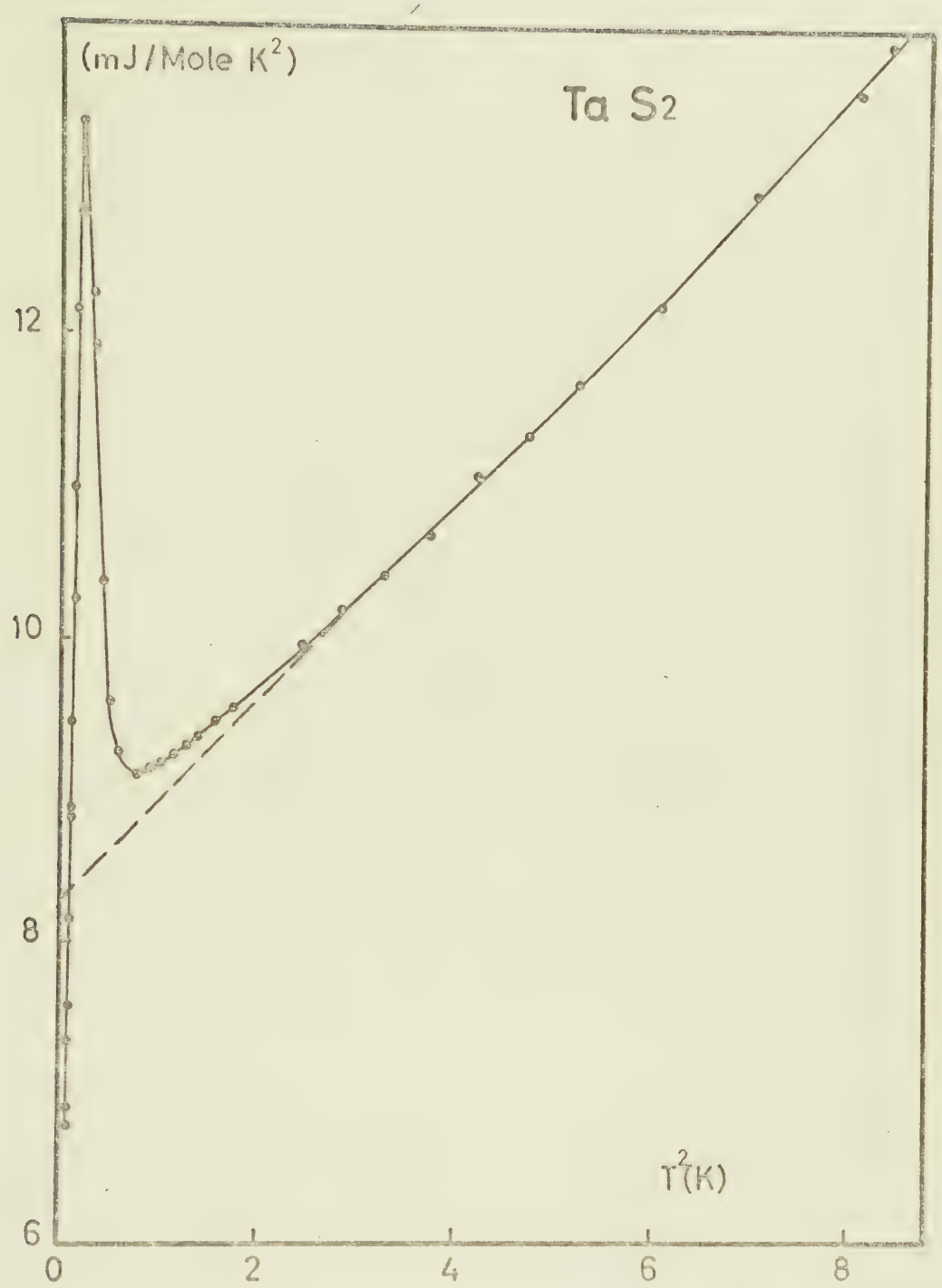


Figure 8 : Chaleur spécifique molaire de Ta S_2.

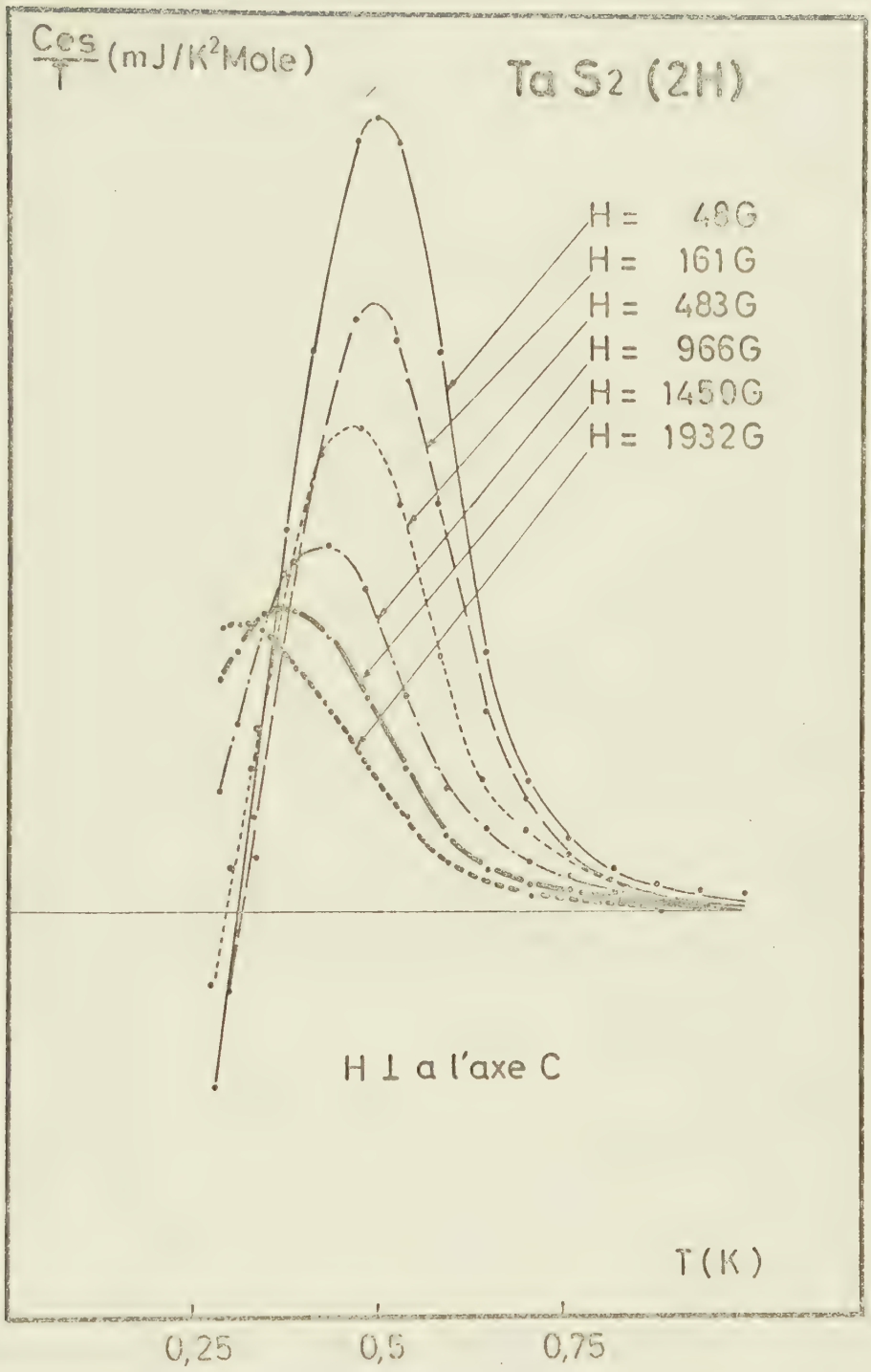


Figure 9 : Etude de la transition supraconductrice en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe cristallographique C.

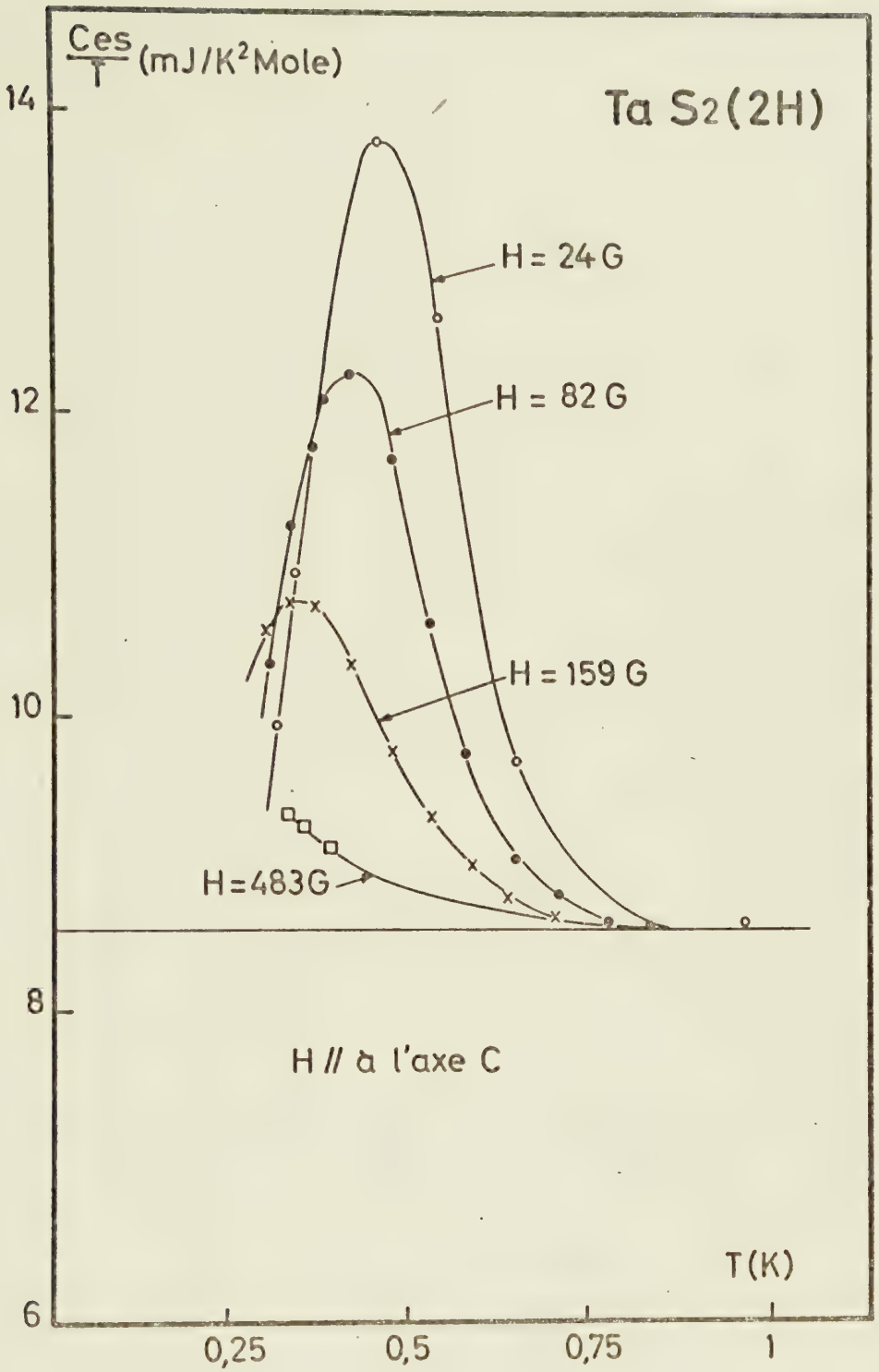


Figure 10 : Etude de la transition supraconductrice en présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe cristallographique C.

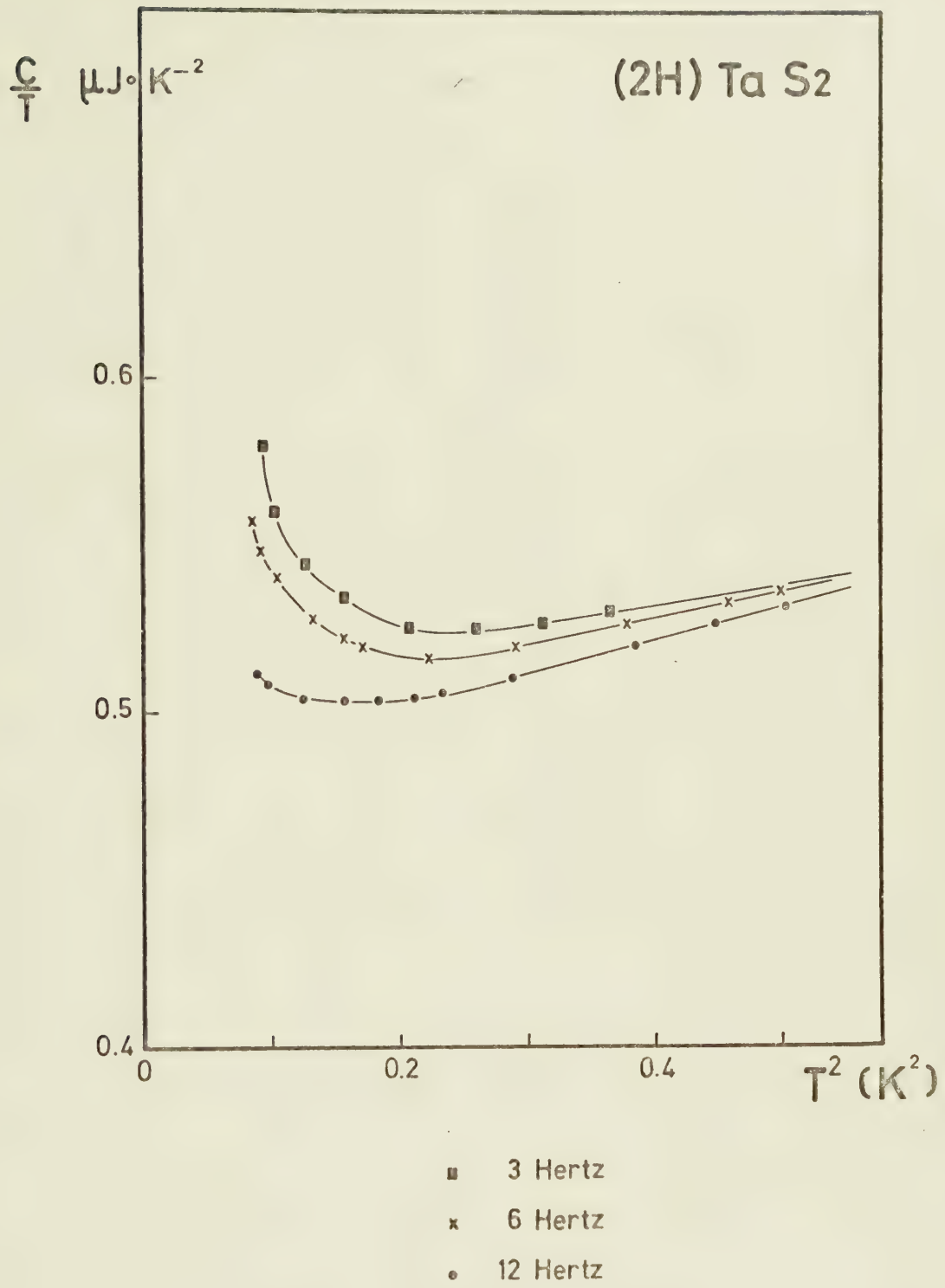


Figure 11 : Chaleur spécifique dans l'état normal ($H_{//c}$ = 50 KG)
Réponse en fréquence de l'anomalie de chaleur spécifique à basse température.

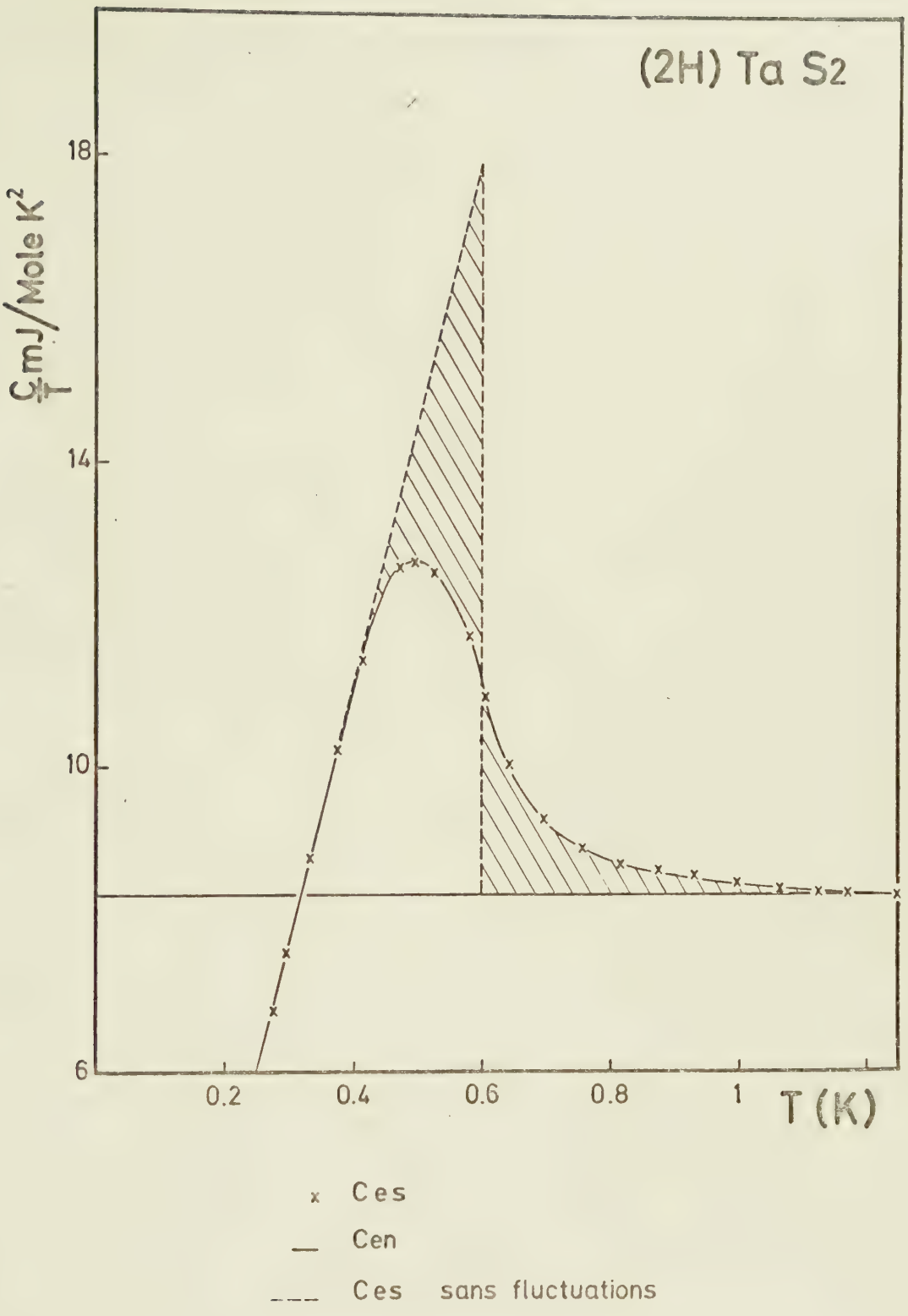


Figure 12 : Détermination de la température critique en présence de fluctuations.

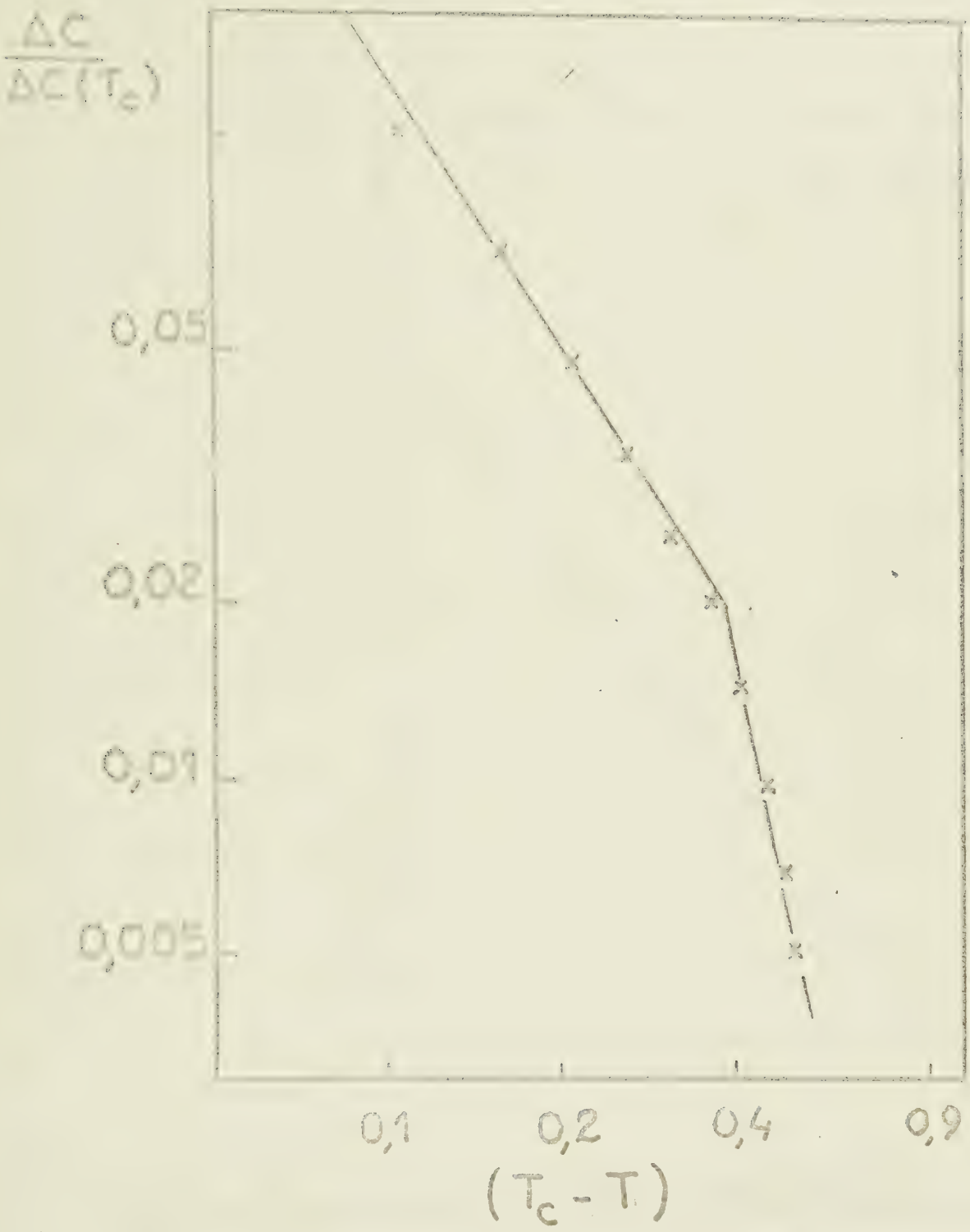


Figure 12 bis : Etude variation de la chaleur spécifique ΔC associée aux fluctuations en fonction de T.
Nous avons représenté Log ΔC en fonction de Log$(T - T_c)$.
Nous pouvons définir une température, $T_o = \sim$ 1K, de changement de régime.

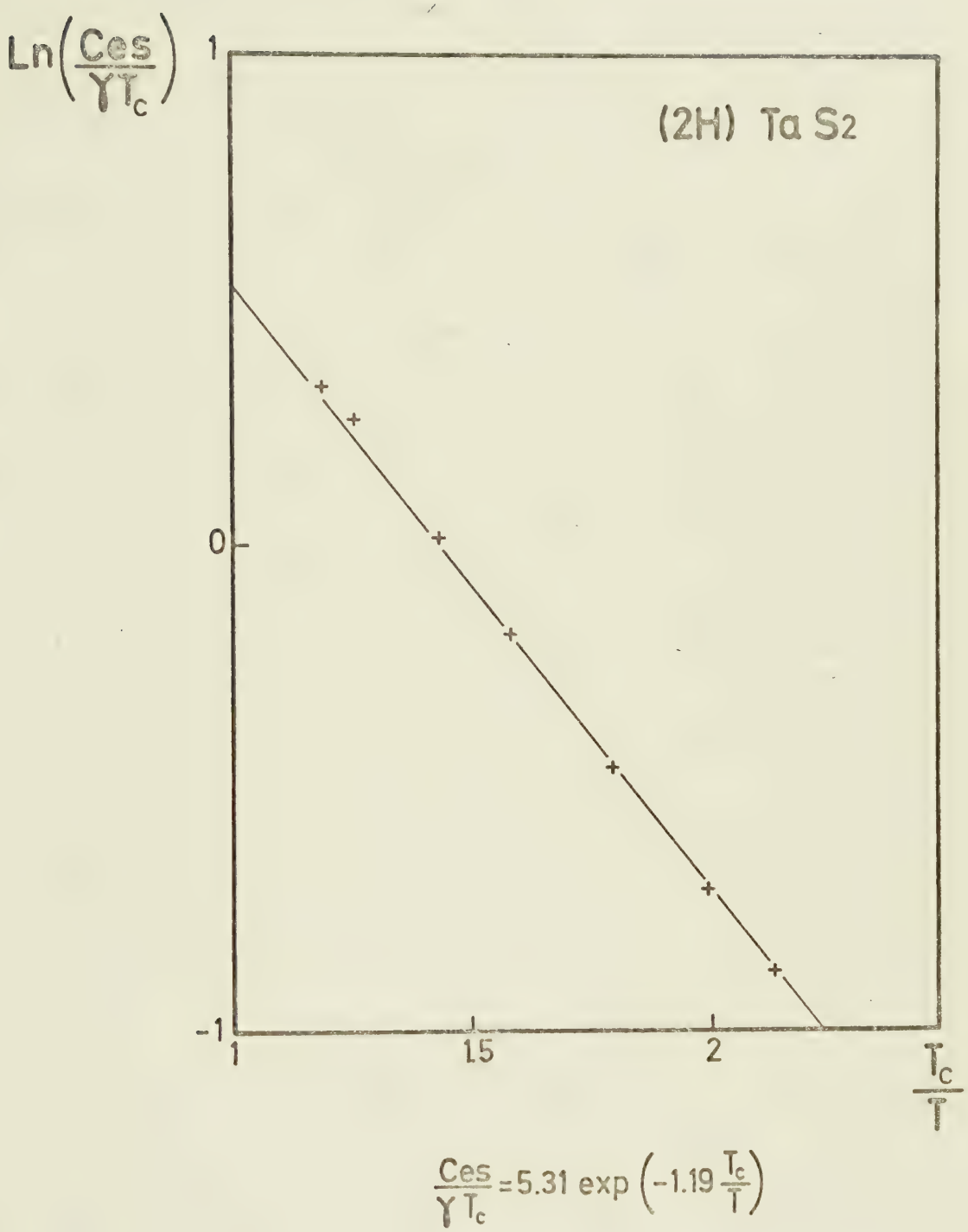


Figure 13 : Variation exponentielle de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur.

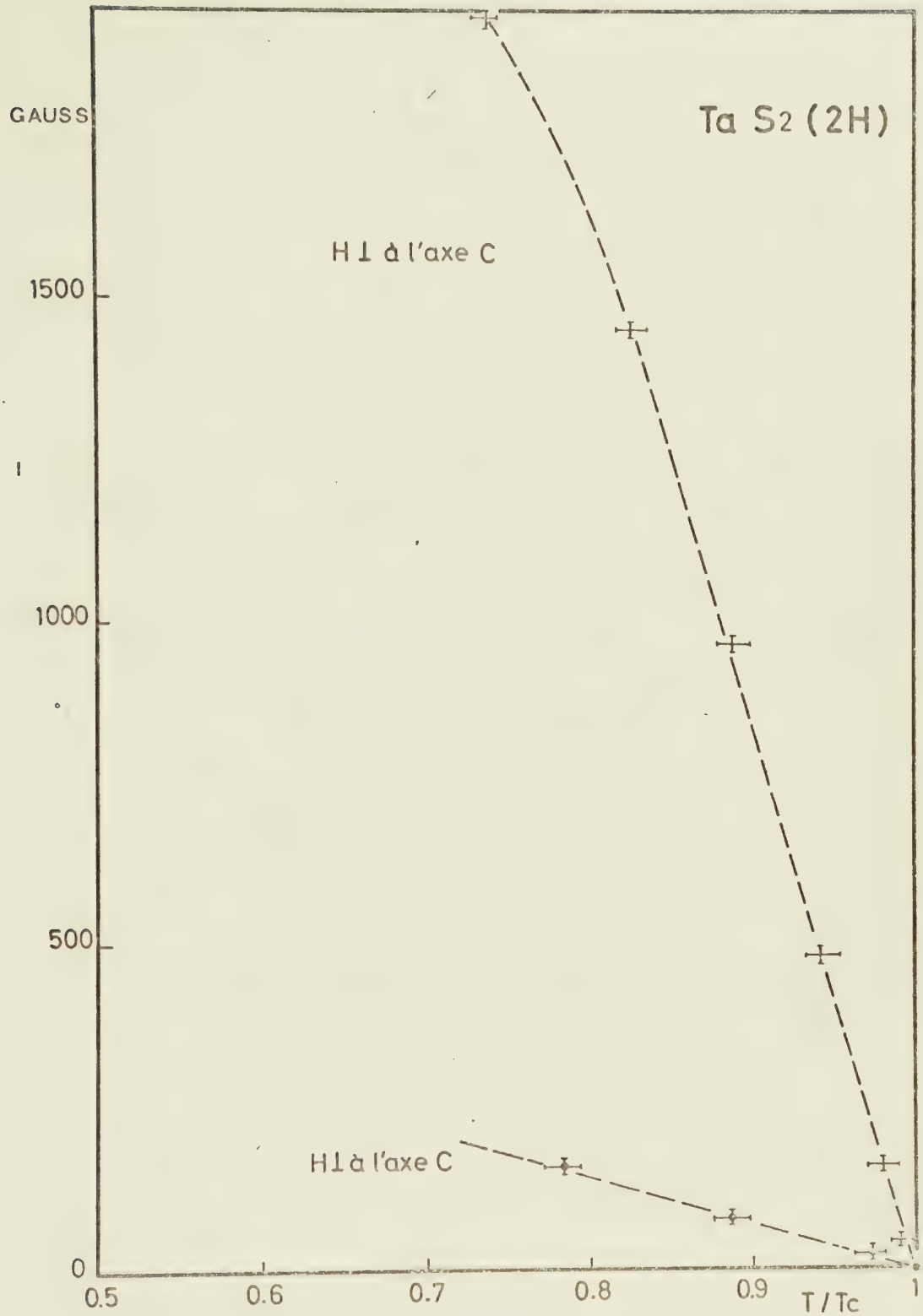
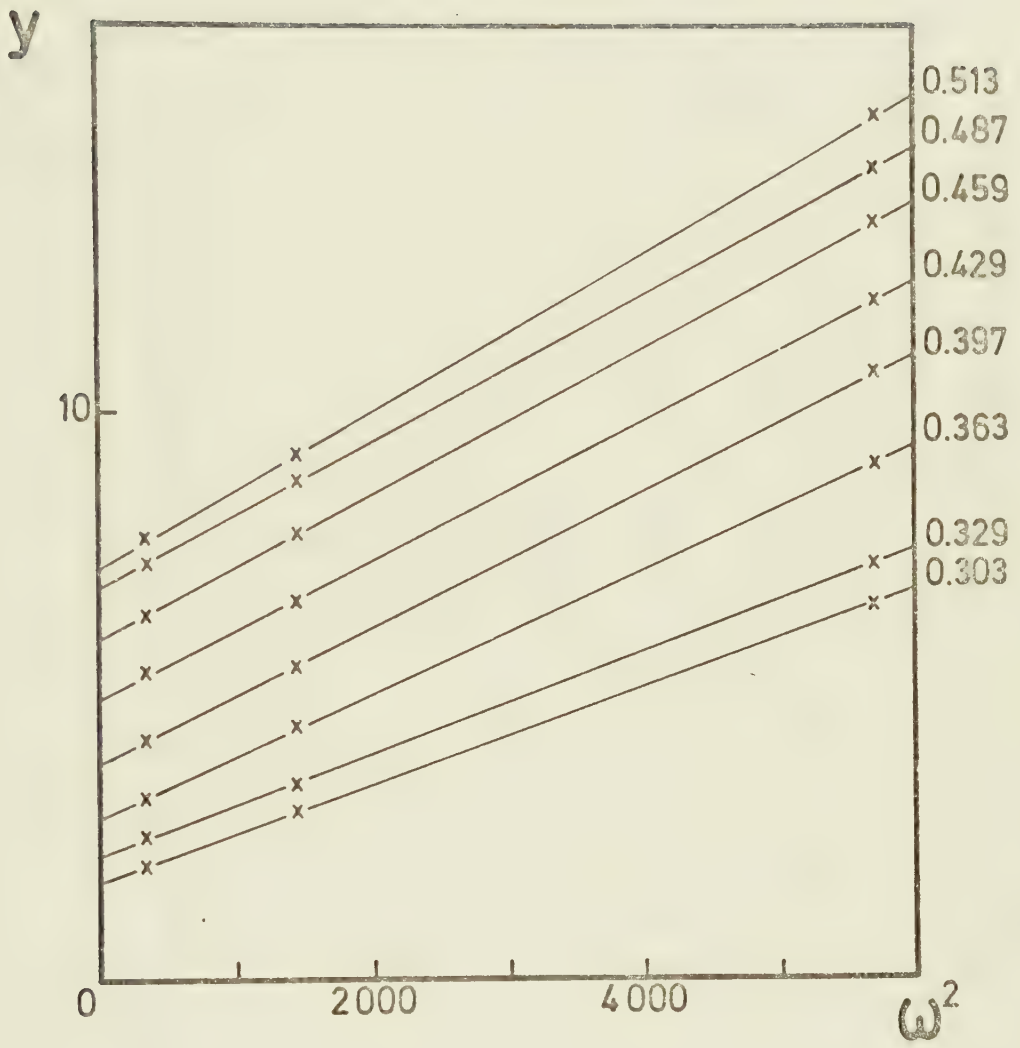


Figure 14 : Anisotropie des champs critiques Hc_2 de Ta S_2.



$$y = (1 + \omega^2 T_1^2) \times \frac{1}{\frac{C_N}{C}\left(\frac{C_N}{C} + 2\right)}$$

Figure 15 : Etude de la réponse en fréquence.

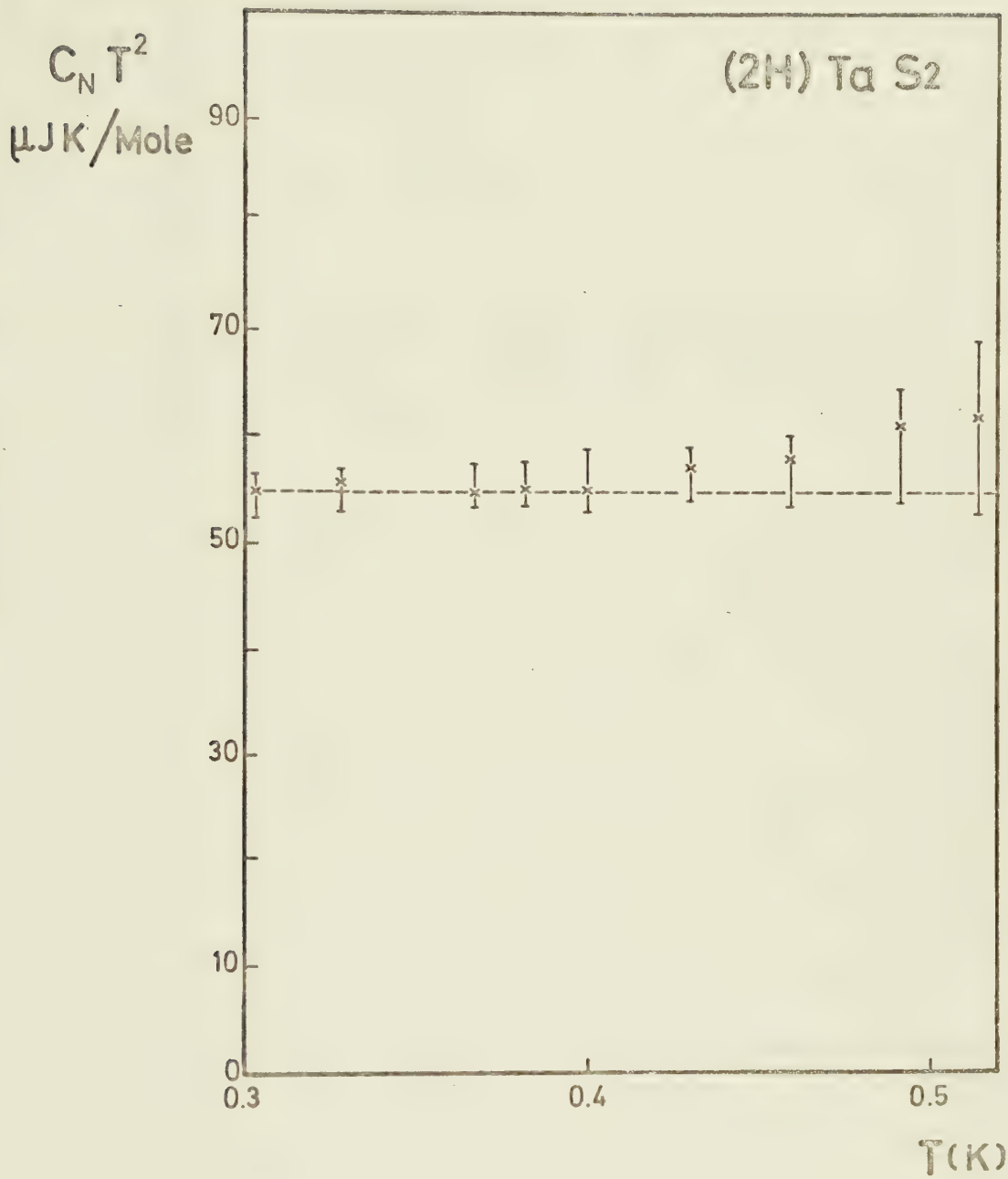


Figure 16 : Chaleur spécifique nucléaire de Ta S_2.

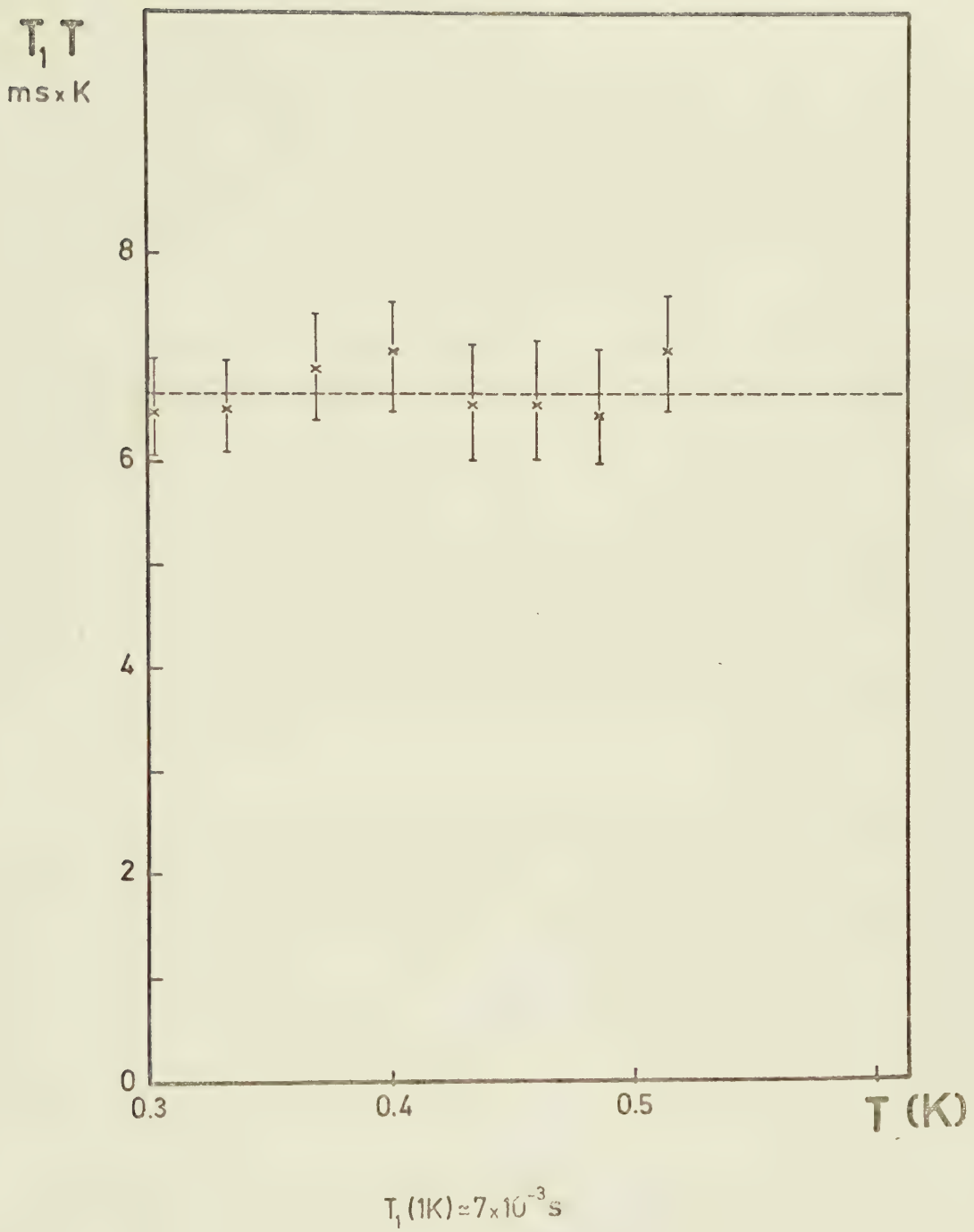


Figure 17 : Variation du temps de relaxation nucléaire T_1 avec la température.

CONCLUSION

L'étude présentée dans les chapitres précédents, nous a permis de mettre en évidence l'anisotropie du gap supraconducteur de Nb Se_2(2 H) et de donner une confirmation de certaines grandeurs caractérisant la supraconductivité de ces matériaux : paramètre de Ginzburg et Landau, profondeur de pénétration du champ magnétique, longueur de cohérence.

La détermination du champ critique thermodynamique est la première qui ne soit pas entachéedes erreurs induites par les irréversibilités inhérentes aux mesures magnétiques.

L'introduction d'impuretés de titane en très faible concentration modifie d'une part les propriétés supraconductrices, d'autre part les propriétés électroniques; une corrélation entre ces deux phénomènes semble confirmer l'idée de J.Friedel qu'un minimum de densité d'état au niveau de Fermi est associé à la présence d'instabilité électronique (distorsion de Peierls).

Dans le cas de Ta S_2(2 H), nous présentons les premières mesures basse température. Les résultats de chaleur spécifique obtenus en l'absence de champ magnétique et pour différentes valeurs d'un champ appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe C de l'échantillon nous permettent de déterminer malgré une grande largeur de transition les champs $Hc_2//$ et $Hc_2\perp$. Nous en déduisons les paramètres caractérisant la supraconductibilité dans ces matériaux. La valeur de $\xi_o//c$ confirme le caractère supraconducteur tridimensionnel fortement anisotrope de Ta S_2.

La présence d'un terme de chaleur spécifique nucléaire à basse température nous a conduit à développer une méthode originale de mesure T_1.

Cependant l'ensemble de ces résultats est bien incomplet, d'une part une étude enfonction de la concentration en impuretés de titane permettrait de dégager des conclusions plus sûres dans le cas de Nb Se_2, d'autre part des mesures de chaleur spécifique à très basse fréquence, permettraient de déterminer avec précision la chaleur spécifique des fluctuations et d'étudier leur dimensionnalité dans le cas de Ta S_2.

ANNEXE I

Modèle thermique en présence d'une contribution nucléaire à la chaleur spécifique.

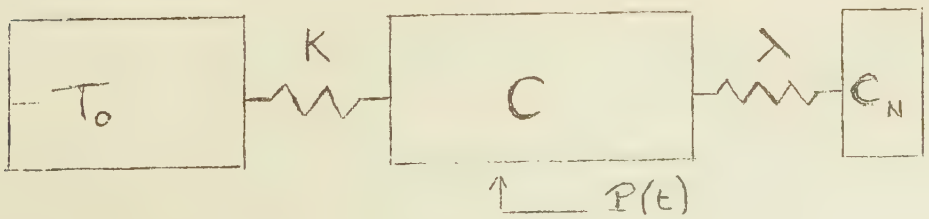
Les échantillons utilisés sont des monocristaux. Chaque atome de Tantale se trouve donc dans le même environnement au sein de la maille cristalline. Il s'ensuit que les niveaux nucléaires des atomes de Tantale sont tous identiques et que l'on peut admettre l'existence d'une température de spin. Une assemblée de noyaux ayant le même spectre d'énergie en équilibre thermique a une capacité calorifique C_N.

Si ces niveaux sont excités - soit par une onde électromagnétique comme c'est le cas dans une expérience de résonance magnétique ou quadrupolaire nucléaire
- soit thermiquement comme c'est le cas dans une mesure de capacité calorifique à flux thermique modulé, ils relaxent vers une situation d'équilibre thermique avec un temps caractéristique T_1.

Ce temps traduit le couplage entre le bain thermique constitué par les électrons et les phonons et l'assemblée de niveaux nucléaires associés au spin du noyau. La capacité calorifique des électrons, des phonons et des addendas est appelée C. Le couplage entre C et C_N est formé par une conductance thermique $\lambda = C_N/T_1$.

Le montage expérimental décrit au chapitre II est constitué par une capacité calorifique reliée par une conductance K_B à une source froide à température constante T_o.

En présence d'une capacité calorifique nucléaire couplée avec C par une conductance λ, le modèle est un peu plus compliqué. Il est représenté ci-dessous :



On suppose que les temps de relaxation interne de C assurent une homogénéité de température dans tout le volume du groupe de mesure et de l'échantillon.

La capacité calorifique C reçoit une puissance thermique P (t). Un bilan d'énergie nous donne 2 équations couplées régissant les évolutions des températures T de la capacité calorifique C et T_N de la capacité calorifique C_N.

$$C \frac{dT}{dt} = P(t) - K(T - T_o) - \lambda (T - T_N)$$

$$C_N \frac{dT_N}{dt} = - \lambda (T_N - T)$$

Soit ΔT et ΔT_N les amplitudes complexes associées aux oscillations des températures T et T_N.

En régime permanent nous avons

$$T = \langle T \rangle + \Delta T$$

$$T_N = \langle T_N \rangle + \Delta T_N$$

avec $\langle T_N \rangle = \langle T \rangle = \frac{P_o}{K} + T_o$

Les équations précédentes s'écrivent alors :

$$C \frac{d\,\Delta T}{dt} = P(t) - K(\langle T \rangle + \Delta T - T_o) - \lambda (\Delta T_N - \Delta T)$$

$$C_N \frac{d\,\Delta T_N}{dt} = - \lambda (\Delta T_N - \Delta T)$$

P (t) est une puissance thermique périodique sinusoïdale que nous pouvons écrire

$$P(t) = P_o (1 + e^{i\omega t})$$

La réponse du système à une telle excitation périodique sinusoïdale est obtenue en mesurant l'amplitude des oscillations sinusoïdales de température à la fréquence ω.

Les deux équations peuvent s'écrire :

$$i\,\omega\,C\,\Delta T = P_o\,e^{i\omega t} - K\,\Delta T - \lambda\,(\Delta T - \Delta T_N)$$

$$i\,\omega\,C_N\,\Delta T_N = -\lambda\,(\Delta T_N - \Delta T)$$

dont la solution est :

$$\Delta T\left[i\,\omega\,c + K + \lambda\left(1 - \frac{1}{1 + i\omega\,\frac{C_N}{\lambda}}\right)\right] = P_o\,e^{i\omega t}$$

Nous avons $T_1 = \frac{C_N}{\lambda}$

d'où l'égalité en module.

$$\frac{P_o}{\omega|\Delta T|} = \left|iC + \frac{K}{\omega} + \frac{C_N}{\omega\,T_1}\left(1 - \frac{1}{1 + i\,T_1\omega}\right)\right|$$

$$= \left|iC + \frac{K}{\omega} + \frac{iC_N}{1 + i\omega T_1}\right|$$

Soit $C_M^2 = \frac{P_o}{\omega|\Delta T|}$ la capacité calorifique apparente mesurée

$$C^2\,M = \left(C + \frac{C_N}{1 + \omega^2\,T_1^2}\right)^2 + \left(\frac{K}{\omega} + \frac{C_N\,\omega\,T_1}{1 + \omega^2 T_1^2}\right)^2$$

Soit τ le temps de relaxation de la capacité calorifique C vers la source froide :

$$\tau = \frac{C}{K}$$

Nous obtenons en développant l'expression précédente :

$$C_M^{\,2} = C^2\left[1 + \frac{1}{1 + \omega^2 T_1^{\,2}}\left[\left[\frac{C_N}{C}\right]^2 + 2\,\frac{C_N}{C}\left[1 + \frac{T_1}{\tau}\right] + \frac{1 + \omega^2\,T_1^{\,2}}{\omega^2\,\tau^2}\right]\right]$$

τ est le temps de relaxation de la capacité calorifique C à travers la fuite thermique K vers la température T_o. Dans cette technique de mesure la valeur de τ est choisie de manière à satisfaire : $\omega\tau >> 1$, $T_1 << \tau$

Nous obtenons alors :

$$C_N^2 \simeq C^2 \left[1 + \frac{1}{1 + \omega^2 T_1^2} \frac{C_N}{C} \left(\frac{C_N}{C} + 2\right)\right]$$

Soit $X = \frac{C_N}{C} \left(\frac{C_N}{C} + 2\right)$ indépendant de la fréquence de mesure.

$$\text{Soit } Y = \frac{1}{\left(\frac{C_N}{C}\right)^2 - 1} = (1 + \omega^2 T_1^2) \times \frac{1}{x}$$

Pour chaque température de mesure nous traçons Y en fonction de ω^2.
Nous en déduisons :

$$T_1(T) \text{ et } C_N = C\ (\sqrt{x + 1} - 1)$$

Nous pouvons ainsi calculer la chaleur spécifique C_N pour chaque température.

La seule approximation utilisée dans le cadre du modèle est celle concernant la valeur de $\tau = C/K$.

La valeur de K peut être ajustée avant la mesure de manière à rendre les termes $\frac{1}{\omega^2 \tau^2}$ et $\frac{T_1}{\tau}$ négligeables.
Cette condition peut être vérifiée directement en cours d'expérience par une mesure de $K = \frac{P_o}{\langle T \rangle - T_o}$.

ANNEXE N° II

MODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

1/ $Nb\ Se_2$, 2 H

On opère une synthèse à 780°c pendant 15 jours à partir des éléments en quantité stoechiométrique dans un tube de silice scellé sous vide. Le niobium et le sélénium utilisés sont de grande pureté.

Nobium JMC 601 : Mo 30, Cu 3, Fe 3, Ni 3, Si 3, Al 2, Cr 2, Mg<1, Ta<50 en ppm
Selenium 99,999 de Riedel.

La poudre obtenue est contrôlée par rayons X (41) et par un grillage à 900°c sous oxygène.

La quantité d'oxyde de niobium obtenue est en accord avec la formule $Nb\ Se_2$.

Ensuite on obtient des cristaux parfaitement définis en composition et en structure, par transport sous iode. Nous opérons en tubes de silice scellés sous vide.

Le gradient thermique utilisé est de 50°c entre 755 °c et 805°c. Le transport est conduit pendant 15 jours. Après transport les cristaux sont nettoyés dans l'acétone pour les débarrasser de toutes traces d'iode. Un spectre de contrôle par rayons X est effectué sur des cristaux broyés.

2/ $Ta\ S_2$, 2 H

On réalise de même une synthèse à partir des éléments en quantité stoechiométrique en tube scellé de silice sous vide, selon un programme de chauffage bien défini pendant 42 jours : 450°c 5 jours; 450°c - 650°c par 25°c/J; 650°c 6 j; 650°c - 850°c par 50°c/j; 950°c 3 j; 750°c 3 j; 650°c 8 j; 500°c 3 j.

On utilise du Tantale Fluka 99,7% et du soufre Koch Ligh 99,99%.

Les mêmes vérifications que pour $Nb\ Se_2$ sont effectuées pour $Ta\ S_2$ (42).

L'obtention de cristaux de Ta S_2, 2 H se fait également par transport sous iode selon le schéma suivant:

950°c 3 jours, puis établissement d'un gradient de 50°c (750°c - 800°c) pendant 15 jours, 650°c 8 jours et refroidissement lent avec palier à 350°c pendant 1 jour.

3/ $Ti_x Nb_{1-x} Se_2$

On prépare les phases $Ti_x Nb_{1-x} Se_2$ à partir des éléments en quantité stoechiométrique en tube de silice scellé sous vide à 780°c pendant 15 jours (43,44,45). Le titane utilisé est de haute pureté (JMC 431.99,999). A partir de ces poudres nous avons préparé des cristaux par transport sous vide selon le même mode opératoire défini pour Nb Se_2, 2 H.

Les cristaux obtenus sont alors étudiés par rayons X et par voie chimique.

Les résultats de l'analyse aux rayons X confirment la phase 2 H, mais un dosage par fluorescence a montré que la concentration en titane dans l'échantillon de composition nominale 2% est en réalité comprise entre 200 et 500 ppm.

ANNEXE III

CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE C_N

La fonction de partition d'un ensemble de n niveau d'énergie E_i est:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} C^{-\beta E_i} \qquad \text{avec } \beta = \frac{1}{kT}$$

à haute température ($\beta E_i << 1$) nous pouvons développer Z

$$Z = \sum_{i=1}^{n} (1 - \beta E_i + \frac{\beta^2}{2} E_i^2 + \ldots.)$$

La thermodynamique statistique nous permet de calculer l'énergie moyenne d'un tel système.

$$< E > = - \frac{\partial}{\partial \beta} \text{ Log } Z = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n} - E_i + \beta E_i^2 + \ldots.}{\sum_{i=1}^{n} 1 - \beta E_i + \frac{\beta^2}{2} E_i^2 + \ldots}$$

Nous pouvons choisir l'origine des énergies de manière à satisfaire

$\sum_{i=1}^{n} E_i = 0$ = trace de $\mathcal{H}$

$\mathcal{H}$ est l'Hamiltonien de l'ensemble de niveau.

En négligeant les termes β^2 nous obtenons:

$$< E > = \frac{- \beta \Sigma E_i^2}{n - \beta \Sigma E_i} = - \beta \frac{\text{Trace } \mathcal{H}^2}{n}$$

D'où la chaleur spécifique:

$$C_N = \frac{\partial < E >}{\partial T} = \frac{1}{nkT^2} \text{ Trace } \mathcal{H}^2$$

Pour une mole d'atome

$$\frac{C_N}{R} = \frac{1}{k^2 T^2} \frac{\text{Trace } \mathcal{H}^2}{n}$$

soit :

$$C_N T^2 = \frac{R}{k_B^2 n} \; T_{race} \mathcal{H}^2$$

L'Hamiltonien nucléaire total est la somme des contributions magnétiques et électriques $\mathcal{H}_M$ et $\mathcal{H}_Q$. Dans le cas particulier des matériaux étudiés ici, le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe cristallographique C de l'échantillon. La structure cristalline induit un gradient de champ à symétrie axiale dont l'axe est parallèle à C.

Nous avons alors (47) :

$$\mathcal{H}_M = -\gamma \hbar \; H \; I_z$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I(2I-1)} \left[3 I_z^2 - I(I+1) \right]$$

Soit : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$

$$\mathcal{H}^2 = \mathcal{H}_M^2 + \mathcal{H}_Q^2 + \mathcal{H}_M \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_Q \mathcal{H}_M$$

Dans le cas particulier où le champ magnétique est parallèle à l'axe de symétrie de gradient de champ, les termes croisés contiennent des puissances impaires des composantes du moment cinétique et ont donc des traces nulles, d'où Trace$(\mathcal{H}^2)$ = Trace $(\mathcal{H}_M^2)$ + Trace $(\mathcal{H}_Q^2)$.

La chaleur spécifique nucléaire est la somme des deux contributions.

Nous obtenons alors pour une mole :

$$C_N T^2 \sim \frac{1}{3} \; I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 H^2 + \frac{1}{80 k^2} \frac{e^2 Q^2 q^2}{I(2I-1)} (I+1)(2I+3)$$

REFERENCES

1) GOPAL, Specific heats at Low Temperatures, HEYWOOD BOOKS, London.

2) W. DESORBO, W.W. TYLER, J. Chem. Phys. 21, 1660 (1953).

3) G. GLADSTONE, M.A. JENSEN, J.R. SCHRIEFFER, Superconductivity (ed. by R.D. PARKS) V 2, 687 (1969).

4) D. THOULOUZE, Thèse, Grenoble

5) P. EHRENFEST, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl. n° 75 b, (56,60,75) (1933).

6) R. EHRAT, L. RINDERER, J. Low. Temp. Phys., 7, 533 (1972).

7) J. BARDEEN, L.N. COOPER, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. , 108, 1175 (1957).

8) L.V. SCHUBNIKOV et al., Eksp. & Teor. Fiz. 7, 221 (1937).
Phys. Z. Soviet, 10, 165 (1936).

9) V.L. GINZBURG, L.D. LANDAU, Zh. Eksp. & Teor. Fiz., 20, 1064 (1950).

10) L.P. GORKOV, Zh. Eksp. & Teor. Fiz. 34, 735 (1958).
36, 1918 (1959).
Soviet Phys. J.E.T.P. 7, 505 (1958).
9, 1364 (1959).

11) A.A. ABRIKOSOV, Zh. Eksp. & Teor. Fiz. 32, 1442 (1957).
Soviet Phys. J.E.T.P., 5, 1174 (1957).

12) W.E. LAWRENCE, S. DONIACH, Proceedings of the Truelfth International Conference on Low Temperature Physics, edited by E. Kanda (Academic Press of Japan, Kyoto, 1971, p. 361.

13) D.R. TILLEY, Proc. Phys. Soc., 86, 289 (1965).
86, 678 (1965).

14) E.I.KATS, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 56, 1675 (1969).
Sov. Phys. J.E.T.P., 29, 897 (1969).

15) L. GUNTHER, L.W. GRUENBERG, Solid State Commun., 10, 567 (1972).

16) P. MANUEL, Thèse Orsay (1974).

17) P. MANUEL, H. NIEDOBA, J.J. VEYSSIE, Revue de la Physique Appliquée, 7, 107 (1972).

18) H.N.S. LEE, H. MC KINZIE, D.S. TANNHAUSER, A. WOLD, J. Appl. Phys., 40, 602 (1969).

19) J.A. WILSON, F.J. DISALVO, S. MAHAJAN, Phys. Rev. Lett., 32, 882 (1974).
20) D.E. MONCTON, J.D. AXE, F.J. DISALVO, Phys. Rev. Lett., 34, N 12, 734 (1975).
21) C. BERTHIER, D. JEROME, P. MOLINIE, J. ROUXEL, Solid State Commun. in press.
22) J.M.E. HARPER, T.H. GEBALLE, F.J. DISALVO, Phys. Lett. 54 A, n° 1, 27 (1975).
23) D.J. HUNTLEY, R.F. FRINDT, Can. J. Phys. 52, 861 (1974).
24) A.J. BEVOLO, H.R. SHANKS, J. Appl. Phys., 45, 4644 (1974).
25) H. NOWOTNY, D. GRAU; O. HITTMAIR, Phys. Stat. Sol. (b), 61, 569 (1974).
26) D.U. GUBSER, Phys. Rev. B, V 6, n°3, 827 (1972).
27) W.L. MC MILLAN, Phys. Rev. , 167, 331 (1968).
28) P.W. ALLEN, R.C. DYNES, Phys. Rev. B, 12, 905 (1975).
29) L.F. MATTHEISS, Phys. Rev., B, 8, 3719 (1973).
30) G.J. SELLERS, A.C. ANDERSON, H.K. BIRNBAUM, Phys. Rev. B, 10, 2771 (1974).
31) A.M. TOXEN, Phys. Rev. Lett. 15, 462 (1965).
32) B.P. CLAYMAN, R.F. FRINDT, Sol. State Comm. 9, 1881 (1971).
B.P. CLAYMAN, Can. J. Phys., 50, 3193 (1972).
33) R.C. MORRIS, R.V. COLEMAN, Phys. Lett. 43 A, 11 (1973).
D.H. LEE, L.W. DUBECK, F. ROTHWARF, Phys. Lett., 53 A, 379 (1975).
34) D. MARKOWITZ, L.P. KADANOFF, Phys. Rev., 131, n°2, 563 (1963).
35) J. FRIEDEL, J. Phys. Lett. 36, L 279 (1975).
36) M.H. VAN MAAREN, H.B. HARLAND, Phys. Lett., 29 A, n°9, 571 (1969).
37) J.A. WOOLLAM, R.B. SOMOANO, P. O'CONNOR, Phys. Rev. Lett.,
38) PROBER, Thèse, Havard (1975).
39) P. MANUEL, J.J. VEYSSIE, Revue Générale de Thermique, à paraître.
40) J. KORRINGA, Physica, 16, 601 (1950).
41) B.E. BROWN, D.J. BEERNTSEN, Acta Cryst., 18, 31 (1966).
42) F. JELLINEK, J. Less. Comm. Metals, 4, 9 (1962).
43) F.J. DI SALVO, J.A. WILSON, E.G. BAGLEY, Phys. Rev. B Sept. (1975).
44) A.H. THOMPSON, K.R. PISHARODY, Phys. Rev. Lett. 24, 163 (1972).
45) J.A. BENDA, Phys. Rev. B, 10, 1409 (1974).
46) P. de TREY, S. GYGAX, J.P. JAN, J. Low Temp. Phys. 11, 421 (1973).
47) A. ABRAGAM, Les principes du Magnétisme Nucléaire, PUF Paris.